

Ringsubstitutions- und Folgereaktionen

am

Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Karl Petzoldt

aus Hof/Saale

1963

Ringsubstitutions- und Folgereaktionen

am

Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Karl Petzoldt

aus Hof/Saale



1.Referent: Professor Dr. R.RIEMSCHEIDER

2.Referent: Professor Dr. W.LAUTSCH

Tag der mündl. Prüfung: **31. Mai 1963**

Tag der Promotion: **24. Juli 1963**

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1960 bis 1962
im Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin auf
Anregung und unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. R. RIEMSCHEIDER.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. R. Riemschneider, an dieser Stelle für
das der Arbeit jederzeit entgegengebrachte große Interesse
sowie für die Bereitstellung der notwendigen Mittel herzlich
zu danken.

Inhaltsübersicht

	Seite
<u>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</u>	1
<u>ALLGEMEINER TEIL</u>	7
A <u>Formylierung des Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls</u> $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ und Folgereaktionen.....	7
1. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyd nach der Gattermannschen Blausäuremethode.....	7
2. Konstitutionsbeweis des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyds durch Synthese nach Rosenmund-Saytzeff (Säurechlorid-Red.)	9
3. Charakterisierung des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyds durch	
a) Bildung des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons.....	10
b) Analyse des IR-Spektrums.....	11
c) Dismutation nach Cannizzaro.....	11
d) Oxydation zur $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäure.....	13
4. Nachweis der Stellungsisomerie am $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyd durch Trennung der daraus hervorgegangenen isomeren $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäuren.....	14
5. Aufklärung der Stellungsisomerie der $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäuren durch deren Überführung in die bekannten Benzoyl- $\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Isomere.....	16
6. Darstellung des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäurechlorids..	19
7. Charakterisierung des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäurechlorids durch Darstellung einiger $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carboxamide und -Carboxhydrazide.....	20
8. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Methylen-amin durch Reduktion des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäureamids.....	22
9. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäureazid.....	22
10. Curtius-Abbau des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäureazids über das Benzylurethan zum $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Amin.....	23
B <u>Sulfonierung des Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls</u> und Folgereaktionen.....	25
1. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäure.....	25

2. Trennung der isomeren $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäuren durch frakt. Krist. der sulfonsauren p-Toluidinsalze	27
3. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäurechlorid...	30
4. Charakterisierung des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäurechlorids durch Reaktion zum Sulfonsäureamid.....	31
5. Versuche zur Oxydation der Methylgruppe im $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäureamid.....	31
6. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Phenyl-Sulfon durch Benzol-Acylierung nach Friedel-Crafts.....	32
7. Reduktion des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäurechlorids zur $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfinsäure.....	33
8. Chinon-Sulfinsäure-Addition zum $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Hydrochinon-Sulfon.....	34
9. Umsetzung der $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfinsäure zur $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Quecksilberchlorid-Verbindung.....	34
10. Darstellung von Bis- $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Quecksilber.....	35
11. Versuche zur Darstellung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -COOH durch Umsetzung von Bis- $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Quecksilber mit Lithiumbutyl und nachfolgender Carboxylierung...	36
12. Umsetzung von Bis- $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Quecksilber mit Grignardreagens und nachfolgender Carboxylierung....	37
C Mehrfachsubstitutionen am Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl.....	40
1. Versuche zur Mehrfachsulfonierung und -acetylierung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_4$	40
2. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_2$ -COCH ₃ -Sulfonsäure durch Sulfonierung des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Methylketons..	41
3. Versuche zur Äthylierung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -COOH....	43
<u>ZUSAMMENFASSUNG UND ERGEBNIS.....</u>	44
<u>EXPERIMENTELLER TEIL.....</u>	46
Allgemeine Vorbemerkungen.....	46
1. Darstellung von [2,3-Formyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl nach der Gattermann-Methode.....	48

2. Darstellung von [2,3-Acetyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	51
3. Darstellung von [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	51
4. Darstellung von [2,3-Formyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl durch Säurechlorid-Reduktion.....	52
5. Darstellung von [2,3-Formyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl - 2,4-dinitro-phenylhydrazon.....	53
6. Cannizzaro-Reaktion des [2,3-Formyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyls.....	53
7. Oxydation des [2,3-Formyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyls zur $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäure...	54
8. Isomerentrennung des [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyls durch fraktionierte Extraktionskristallisation.....	54
9. Darstellung von [3-Benzoyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl aus dem hochschmelzenden $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäureisomeren.....	57
10. Darstellung von [2-Benzoyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl aus dem tiefschmelzenden $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäureisomeren.....	58
11. Darstellung von [2,3-Chlorformyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	58
12. Darstellung von [2,3-Aminoformyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	59
13. Darstellung von [2,3-(p-Methylphenyl-aminoformyl)-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	59
14. Darstellung von [2,3-(p-Chlorphenyl-aminoformyl)-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	60
15. Darstellung von [2,3-(p-Methoxyphenyl-aminoformyl)-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	61
16. Darstellung von [2,3-Naphthyl-aminoformyl)-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	61
17. Darstellung von [2,3-(Cyclohexyl-aminoformyl)-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	62

18. Darstellung von [2,3-Hydrazinoformyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	62
19. Darstellung von [2,3-(Phenyl-hydrazinoformyl)-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	63
20. Darstellung von [2,3-Aminomethyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	64
21. Darstellung von [2,3-Azidoformyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	65
22. Darstellung von [(1-Methyl-cyclopentadienyl-(2,3))-mangan-tricarbonyl]-benzyl-urethan.....	66
23. Darstellung von [2,3-Amino-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	66
24. Darstellung von [2,3-Sulfo-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl + p-Toluidin.....	67
25. Trennung des [2,3-Sulfo-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl + p-Toluidin - Isomerengemisches..	69
26. Darstellung von [3-Chlorsulfonyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	70
27. Darstellung von [3-Aminosulfonyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	71
28. Versuche zur Oxydation des [3-Aminosulfonyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyls.....	72
29. Darstellung von [3-Phenylsulfon-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	73
30. Versuche zur Darstellung von Bis-[methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl]-Sulfon.....	74
31. Darstellung von [3-Sulfino-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	74
32. Darstellung von [3-Sulfino-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl + p-Toluidin.....	75
33. Darstellung von [3-(2,5-Dihydroxyphenylsulfon)-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	76
34. Darstellung von [3-Chlormercuri-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	76

35. Darstellung von Bis-[(1-methyl-cyclopentadienyl-(3))-mangan-tricarbonyl]-quecksilber.....	77
36. Versuche zur Umsetzung von Bis-[(1-methyl-cyclopentadienyl-(3))-mangan-tricarbonyl]-quecksilber mit n-Butyl-lithium.....	77
37. Umsetzung von Bis-[(1-methyl-cyclopentadienyl-(3))-mangan-tricarbonyl]-quecksilber mit Äthylmagnesiumbromid und nachfolgender Carboxylierung.....	79
38. Versuche zur Mehrfachsulfonierung des Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls.....	81
39. Versuche zur Mehrfachacetylierung des Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls.....	81
40. Darstellung von [2,3-Acetyl-x-sulfo-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl + p-Toluidin.....	82
41. Versuche zur Sulfonierung von [2,3-Formyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	83
42. Versuche zur Sulfonierung von [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	83
43. Versuche zur Äthylierung von [3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.....	84
44. Quantitative Mangananalyse organischer Verbindungen..	85
Literaturverzeichnis	86

EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Vor etwa zehn Jahren unternahmen Kealy und Pauson¹ den folgenreichen Versuch, das von R.D.Brown² diskutierte, damals aber noch unbekannte Fulvalen $C_{10}H_8$ über den Zerfall einer als unbeständig und nur intermediär angenommenen Eisen-Cyclopentadien-Komponente darzustellen. Anstelle des erwarteten Kohlenwasserstoffs isolierten sie jedoch eine unerwartet stabile, orangefarbene Substanz der Formel $Fe(C_5H_5)_2$, die zu gleicher Zeit auch von Miller, Tebboth und Tremaine beobachtet wurde³. Chemisch-physikalische Untersuchungen, insbesondere der ausgeprägt hydrophobe Charakter der Verbindung sowie ihr diamagnetisches Verhalten, veranlaßten wenig später Wilkinson, Rosenblum und Whiting⁴, der Molekel eine pentagonal antiprismatische Gestalt mit einem Symmetriezentrum zuzuschreiben. Die Elektronenkonfiguration der als "sandwich" bezeichneten Molekelfigur verglichen sie mit der Kryptonstruktur, wie sie auch für das Eisenpentacarbonyl oder den Hexacyano-eisen(II)-Komplex angenommen wird.

Mit dieser Auffassung im wesentlichen übereinstimmend, beschrieben E.O.Fischer und Mitarbeiter^{5,6} das heute unter dem Namen "Ferrocen" bekannte Dicyclopentadienyl-eisen als Durchdringungskomplex, dessen Stabilität durch die Auffüllung der Metallschale zur Edelgasbesetzung unter Einbeziehung aller zwölf paarweise zusammengefaßter π -Elektronen beider Ringe zu erklären sei. Die daraus resultierende d^2sp^3 -Konfiguration des Komplexes bedingt nach der Paulingschen Auffassung eine oktaedrische Orientierung aller sechs koordinativen Me-C-Kovalenzen.

Die Entdeckung des Ferrocens erwies sich in der Folgezeit als richtungsweisend und eröffnete der metallorganischen Chemie ein neues, weites Arbeitsfeld. So wurde in relativ kurzer Zeit eine Vielzahl von Komplexen der Übergangsmetalle bekannt, die sich einerseits durch das Zentralatom und zum anderen in der Wahl der Liganden voneinander unterscheiden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen im Bereich der Cyclopentadien-Chemie wird in unserem Institut das Gebiet der me-

tallorganischen Cyclopentadienyl- und ähnlicher Komplexe seit dem Jahre 1952 bearbeitet^{7, 8a}. In dieser Reihe verdienen unter den Verbindungen des Mangans die Sandwich-Komplexe in Form des Dicyclopentadienyl-mangans^{8a-10} und Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls^{8a-f, 10, 11} besonderes Interesse. Der erstgenannten Verbindung wurde die Doppelkegelstruktur des Ferrocens nachgewiesen, doch war ihr chemisches und magnetisches Verhalten mit dem für diese Stoffklasse angenommenen Bindungstyp nicht vereinbar. Umfangreiche Untersuchungen¹²⁻¹⁵ haben inzwischen die Sonderstellung des Dicyclopentadienyl-mangans unter den Organo-Metallkomplexen bestätigt und die Substanz als Ionenkomplex ausgewiesen. In ihm tragen die Cyclopentadien-Liganden die negative Ladung jeweils über den gesamten Ring verteilt, woraus die zentrale Lage des Metallions zwischen den beiden parallelen Ringen resultiert und eine dem Ferrocen vergleichbare Geometrie zustandekommt. Die Ursache seiner bemerkenswerten Stabilität wird heute mit der Annahme einer halbgefüllten 3d-Schale des Mn^{+} -Ions entsprechend dem Hundschen Stabilisierungsprinzips erklärt.

Im Gegensatz dazu ist Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl diamagnetisch und vom chemischen Verhalten her in die Reihe der kovalent gebundenen Komplexe einzuordnen. Die Anordnung der Liganden im Raum liefert die Analyse des IR-Spektrums^{11, 16}. Zwei intensive Banden bei 1939 cm^{-1} und 2023 cm^{-1} zeugen von einer vollkommenen Raumsymmetrie, wie sie unter Berücksichtigung der Bindungsmöglichkeiten nur verwirklicht sein kann, wenn das Metall in der Spitze einer aus den drei CO-Gruppen gebildeten trigonalen Pyramide liegt und die Hauptachse des Moleküls senkrecht auf der Ebene des Cyclopentadienringes steht; jede Abweichung von dieser Symmetrie würde in den Teilen der CO-Absorption mindestens drei Maxima ergeben. Eine interessante Bestätigung dieser anschaulich als "piano stool" bezeichneten Molekelgestalt gelang unlängst R. Riemschneider und W. Herrmann^{8b} mit der Racematspaltung der beiden stellungs-isomeren Methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-Carbonsäuren in die nach obiger Strukturvorstellung zu erwartenden optischen Antipoden.

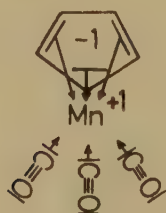
Während somit die äußere Molekelfigur des Mangancarbonyl-Komplexes als gesichert anzusehen ist, gehen die Meinungen über

die Feinstruktur der Bindungen noch auseinander. Nach Fischer handelt es sich bei der genannten Verbindung gleichfalls um einen Durchdringungskomplex, dessen Edelgaskonfiguration durch die Einordnung des π -Elektronensextetts des Ringes und der drei einsamen C-Elektronenpaare der Carbonylgruppen in die Schale des Mn^+ -Ions erreicht wird¹⁰. Von anderen Autoren wird jedoch diese von E.O.Fischer^{5,17}, E.Ruch^{6,18,19} und in modifizierter Form auch von H.H.Jaffe²⁰ allgemein zur Erklärung der Stabilität metallorganischer Sandwichverbindungen herangezogene Theorie der Durchdringungskomplexe stark in Zweifel gezogen. Die Kritik bezieht sich im wesentlichen auf die mit der d^2sp^3 -Bastardisierung verbundene Oktaederorientierung der Valenzen, die mit der Fünfersymmetrie der Cyclopentadienringe nicht zu vereinbaren sei, und auf die unvermeidbare Zerstörung der Ringresonanz durch die Einbeziehung aller π -Elektronen in das Schalensystem des Zentralatoms, was zu einer erheblichen Aufladung des Metalls führen müsse und damit das Elektroneutralitätssprinzip nach Pauling verletze. Gegen die Edelgasstruktur spräche ferner der aromatische Charakter des Ferrocens, der durch die Meßwerte der C-C-Abstände und C-H-Absorptionsbanden auch physikalisch gestützt sei, der aber mit Valenzaufgaben der π -Elektronenpaare nicht in Einklang gebracht werden könne.

Unter diesen Aspekten untersuchten Dunitz und Orgel^{21,22} nach dem Molecular Orbital-Verfahren die beim Ferrocen energetisch diskutablen Bahnkombinationen und entwickelten auf theoretischer Grundlage eine neue Bindungstheorie, die W.Moffitt²³ ergänzte und auch von Wilkinson²⁴, Pauson²⁵ Schwab¹³ und anderen Autoren²⁶ vertreten wird. Ihrzufolge ist zwischen neutralem Metallatom und Ringradikal als Ganzem nur eine einzige kovalente Bindung anzunehmen. Jedem Ring stehen somit vier π -Elektronen zur Verfügung, die an der Metallbindung nicht beteiligt sind und dessen aromatisches Verhalten bedingen. Die Valenzschale des Eisens im Ferrocen enthält nach dieser Vorstellung ein gefülltes 3d-Niveau, dessen 6-Elektronenbesetzung im ungebundenen Atom durch die beiden Ring- π -Elektronen einerseits und die 4s-Elektronen andererseits ergänzt ist. Dieser Bindungsmechanismus erklärt die magneti-

schen Eigenschaften nichtionogen gebundener Sandwich-Komplexe, trägt dem Elektroneutralitätsprinzip Rechnung und steht ferner nicht im Widerspruch zur beobachteten aromatischen Reaktivität.

Bezieht man diese am Beispiel des Ferrocens abgeleitete Bindungsvorstellung auf das Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, so ist das Bindungs- π -Elektron des zweiten Ringes formal durch drei einsame Elektronenpaare zu ersetzen und somit in den Valenzschalen des Mangans insgesamt vierzehn Elektronen unterzubringen. Da unter diesen Verhältnissen eine energetisch günstige Orbitalbesetzung wie beim Ferrocen nicht denkbar ist, erscheint die Übertragung der Dunitz-Orgelschen Bindungsstruktur auf das Tricarbonyl höchst fragwürdig. Trotzdem glauben Wilkinson und Mitarbeiter¹¹, aus der hohen Ähnlichkeit der IR-Spektren von Dicyclopentadienyl und Cyclopentadienyl-Carbonylen in den Teilen der Ringabsorption auf die Identität der Metall-Ring-Bindungen schließen zu können. Sie postulieren eine einfache Metall-Ring-Kovalenz auch für den in Frage stehenden Mangancarbonylkomplex und kombinieren die sieben Elektronen des neutralen Zentralatoms der angenommenen Valenzkonfiguration $3d^5 4s^4 p$ mit den sieben Bindungselektronen der Liganden in der Weise, daß ein vollbesetztes $3d$ - und $4s$ -Niveau resultiert, die Mitbenutzung mindestens einer der um 3 EV höher liegenden $4p$ -Bahnen aber in Kauf genommen werden muß. Ein Bindungsbeitrag aller drei $4p$ -Orbitals wird von den genannten Autoren daneben gleichfalls erwogen und aus diesen Gründen auf eine eindeutige Formulierung der Elektronenanzahl verzichtet.



n. Fischer



n. Wilkinson

Fig. 1

Vergleicht man die von E.O.Fischer einerseits und G.Wilkinson andererseits für das Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl gegebenen Bindungsvorschläge, so liegt der wesentliche Unterschied beider Auffassungen in der Beurteilung des Komplexbindungsanteils der π -Elektronen des Cyclopentadienringes. Während Fischer und Ruch das gesamte π -Sextett des Ringanions in die Valenzschale des Mangans einbeziehen, lehnen Wilkinson und Cotton die Beteiligung von mehr als einem π -Elektron an der Ringbindung ab. Welches der beiden Bindungsmodelle die realen Verhältnisse besser wiedergibt, kann nicht ohne weiteres entschieden werden, es sei denn, es gelänge, den Aufenthaltsbereich der Ring- π -Elektronen oder deren Funktion im Molekül zweifelsfrei festzustellen. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, zur Lösung dieses Problems auf organisch-präparativer Grundlage einen Beitrag zu leisten.

Der dabei beschrittene Weg basiert auf der heutigen Vorstellung von der Elektronenstruktur aromatischer Systeme, wonach aromatische Eigenschaften u.a. an vollständig delokalisierte π -Elektronen gebunden sind, deren Wirkungssphäre sich zu beiden Seiten des Ringgerüsts erstreckt. Werden diese π -Elektronen von einem senkrecht zur Ringebene lokalisierten Bindungspartner zur Valenzbildung aus dem Ringbereich abgezogen, so bleibt notwendigerweise ein positiviertes, aliphatisches Ringskelett mit entsprechendem Reaktionsverhalten zurück. Unter diesem Aspekt unternahmen wir am Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-Komplex Substitutionsreaktionen, die bisher nur bei Verbindungen mit einer aromatischen Ringstruktur beschrieben worden sind und somit eine Aussage über An- oder Abwesenheit der in Frage stehenden π -Elektronen im Ringgerüst ermöglichten. Die bei dem betrachteten Mangankomplex bereits durchgeführte Acylierung^{8c,d} nach Friedel-Crafts erfüllt diese Bedingung nicht, da sie mit gleichem Erfolg auch auf Cycloparaffine wie Cyclohexan oder Methylpentan angewandt werden kann²⁷. Ausschließlich an Aromaten beobachtet wurden hingegen die Formylierung nach Gattermann und die unter relativ milden Bedingungen stattfindende Sulfonierung mittels konzentrierter Schwefelsäure; Paraffine wie Cyclohexan werden erst durch Sulfoxydation in Gegenwart von Radikalbildnern in die Sulfonsäuren überführt.

Ferner interessierten uns die bei mehrfacher Substitution des Fünfringes auftretenden Substituenteneffekte und die damit verbundenen Isomerieerscheinungen, da hierdurch eine weitere Möglichkeit geboten schien, durch Vergleich mit dem für Aromaten typischen Substitutionsverhalten Rückschlüsse auf die Ringstruktur des untersuchten Cyclopentadienyl-Komplexes zu ziehen. Wir benutzten daher als Ausgangsprodukt das flüssige Methyl-Homologe der beschriebenen Manganverbindung, das Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl $(CO)_3MnCH_3C_5H_4^{8a}$.

Schließlich richteten wir unsere Aufmerksamkeit auch auf die allgemeine Stabilität des Komplexes, die zweifellos in engem Zusammenhang mit dessen Bindungsstruktur steht und uns deshalb veranlaßte, anhand weiterer Folgereaktionen die Chemie dieser interessanten organisch-anorganischen Substanz zu studieren.

ALLGEMEINER TEIL

A Formylierung des Methylcyclopentadienyl- mangan-tricarbonyls und Folgereaktionen

1. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyd nach der Gattermannschen Blausäuremethode

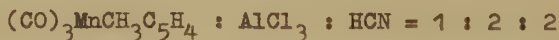
Die Arylformylierung durch Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff ist eine typisch aromatische Substitutionsreaktion und - von einigen leicht enolisierbaren aliphatischen Ketonen abgesehen²⁸ - nur bei aromatischen Systemen beschrieben worden. Schon L. Gattermann wies darauf hin, daß das Verfahren entsprechend der Reaktivität des Substitutionspartners in mehreren Abstufungen durchgeführt werden kann. Reine, unsubstituierte Aromaten erfordern hohe Reaktionstemperaturen und neben HCN und HCl die Anwendung von Aluminiumchlorid, wogegen Phenole schon in Gegenwart von Zinkchlorid oder ohne Friedel-Crafts-Katalysatoren formyliert werden²⁹. L. E. Hinkel und Mitarbeiter, die diese Synthese später eingehend studierten, stellten fest, daß Reaktionsmechanismus und Aldehydausbeute erheblich von den äußeren Bedingungen, insbesondere auch von der Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Reagenzien abhängen. Je nach den Versuchsbedingungen und Molverhältnissen können Aluminiumchlorid und Cyanwasserstoff einerseits und Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff andererseits die verschiedenartigsten Intermediär-Verbindungen bilden, deren Reaktionsweise indessen weitgehend unbekannt ist.

Der komplexe Charakter der Gattermannformylierung führte in der Praxis zu einem bemerkenswerten Variationsreichtum in der Verfahrensweise, wobei die Reaktionsbedingungen meist auf den reagierenden Aromaten abgestimmt sind. Für uns ergab sich daraus die Notwendigkeit, erste gelungene Orientierungsversuche durch Variation des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur, der Mengenverhältnisse sowie der Reihenfolge der Reaktionspartner und anderer wesentlicher Faktoren zu einem präparativ nutzbaren Darstellungsverfahren auszubauen.

Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich Chlorbenzol, in dem Aluminiumchlorid suspendiert und in Gegenwart von Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl wasserfreie Blausäure zugeotropft wurde. Erst danach wurde mit der Einleitung von Chlorwasserstoff begonnen. Diese Reihenfolge lieferte gute Ergebnisse und verhinderte zudem ein Verklumpen des Reaktionsgemisches.

Ferner untersuchten wir die Möglichkeit, auf ein Lösungsmittel ganz zu verzichten und das flüssige, hochsiedende $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ neben seiner Funktion als Reaktionspartner auch als Suspensionsmittel für das Aluminiumchlorid und den daraus hervorgehenden Blausäurekomplex zu verwenden. Die erzielten Ausbeuten lagen nur wenig tiefer als bei Verdünnung durch Chlorbenzol, doch bereitete das zähe Reaktionsprodukt bei der Aufarbeitung Schwierigkeiten.

Eine interessante Erkenntnis brachten Experimente zur Ermittlung der günstigsten Mengenverhältnisse der Reaktionspartner. Es zeigte sich, daß durch Anwendung eines größeren Überschusses an Blausäure, z.B. bei deren gleichzeitiger Benutzung als Suspensions- und Reaktionsmedium, die angestrebte Umsetzung völlig unterbunden und das Ausgangsprodukt zurückgehalten wird. Optimale Ausbeuten erreichten wir bei Einhaltung folgender Molverhältnisse:



Anhand der geschilderten Methoden konnten wir die Ausbeuten an $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyd im Rahmen einer Versuchsreihe von anfangs 5% auf ca. 40% der umgesetzten Manganverbindung steigern.

Die Durchführung des ausgearbeiteten Formylierungsverfahrens erstreckt sich über etwa 1 1/2 Tage. Nach Bildung des exothermen $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCN}$ -Komplexes wird in die Mischung - zunächst bei tiefer Temperatur, später mehrere Stunden bei 65° - HCl eingeleitet, wobei das obige kristalline Primärprodukt in komplexer Reaktion unter Beteiligung des Chlorwasserstoffs und der zu substituierenden Cyclopentadienyl-Verbindung durch einen dunkelroten, öligen Zwischenkomplex ersetzt wird. Der Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure

folgt die gemeinsame Isolierung des flüssigen Aldehyds und unveränderten Ausgangsprodukts und deren Trennung durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum. Der $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyd siedet von $115-123^\circ$ bei 0,7 Torr (über Isomere siehe Kap.A,4).

Daneben tritt während der Aufarbeitung ein festes, gelbes Nebenprodukt in Erscheinung, das außer in Dimethylformamid in organischen Solventien und Wasser unlöslich ist. Unter dem Koflermikroskop beginnt sich die nicht kristallisierbare Substanz ab 200° braun zu färben und ist bei 320° ohne zu schmelzen verkohlt. Die Elementaranalyse ergibt überraschenderweise etwa ein Grammatom Stickstoff pro Mol Grundkörper und spricht im übrigen für die Aufrechterhaltung der Komplexstruktur. Vermutlich handelt es sich bei dem unbekannten Stoff um ein Polymerisat, was mit seinen Eigenschaften im Einklang stünde.

2. Konstitutionsbeweis des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyds durch Synthese nach Rosenmund-Saytzeff (Säurechlorid-Red.)

Nach anfänglichen Schwierigkeiten und Mißerfolgen, die in der mangelhaften Kenntnis der Reaktionsbedingungen begründet waren, hat sich das Verfahren der Säurechlorid-Reduktion zu einer der universellsten und gebräuchlichsten Aldehyddarstellungsmethoden entwickelt. Voraussetzung ist freilich die Existenz des betreffenden Säurechlorids, dessen Hydrierung am Palladium-Bariumsulfat-Kontakt meist glatt vonstatten geht. Das im vorliegenden Fall erforderliche $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäurechlorid ist verhältnismäßig leicht zugänglich und eröffnete uns damit die Möglichkeit, die Aldehydkonstitution des im vorigen Kapitel beschriebenen flüssigen Formylierungsprodukts anhand eines zweiten Syntheseweges zu beweisen.

Ausgangsprodukt der Synthese war das [Acetyl-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl^{8c}, das durch Acylierung des Grundkörpers nach Friedel-Crafts dargestellt werden konnte. Dieses Keton wurde durch Jod in Pyridin in das β -Ketomethyl-pyridiniumjodid überführt und anschließend unter Freisetzung der $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäure^{8e} hydrolytisch gespalten. Die

Chlorierung zum Säurechlorid erfolgte mittels Thionylchlorid; sie birgt einige interessante Aspekte und wird an anderer Stelle (Kap.A,6) noch gesondert beschrieben.

Der Reaktionsmechanismus der Rosemund-Saytzeffschen Reduktion ist mit dem einer normalen Hydrierung nicht gut zu vergleichen, da gleichzeitig vorhandene leicht reduzierbare Gruppen wie Nitro- oder Carbonylgruppen nicht angegriffen werden. Bedingung eines einheitlichen Reaktionsverlaufs ist allerdings die Desaktivierung des Palladium-Bariumsulfat-Katalysators, der damit für eine weiterführende Reduktion über die Stufe des Aldehyds hinaus unbrauchbar wird. In unserem Falle konnte jedoch auf den Zusatz des üblichen Chinolin-Schwefel-Regulators verzichtet werden, da die im Säurechlorid verliebenden Pyridin- und SO_2 -Spuren zur partiellen Vergiftung des Kontaktes völlig ausreichten.

Die Hydrierung selbst wurde in siedendem Xylol vorgenommen und war bei mäßigem Wasserstoffstrom nach etwa 6 Stunden beendet. Danach wurde die filtrierte Lösung eingedampft und das zurückgebliebene Öl mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin zu einem roten Hydrazon umgesetzt, dessen Schmelzpunkt mit dem jenes Hydrazons übereinstimmte, das von dem nach der Gattermann-Methode erhaltenen Formylierungsprodukt hergestellt wurde (s.nächst.Kap.). Des letzteren Identität mit dem über die Stufen des Methylketons, der Carbonsäure und des Säurechlorids synthetisierten $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyd war damit sichergestellt.

3. Charakterisierung des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyds

a) Bildung des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons

Die übliche Methode der Erkennung reaktionsfähiger Carbonylgruppen ist die Umsetzung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin. Im vorliegenden Fall reagierte das nach dem Blausäureverfahren gewonnene Formylderivat des Mangankomplexes mit dem Reagens zu einem roten, feinkristallinen Produkt, das durch Elementaranalyse als Hydrazon bestätigt wurde. Bemerkenswert an diesem Versuch ist die Tatsache, daß die am Zentralatom des

Komplexes gebundenen Carbonylgruppen unangegriffen blieben.

b) Analyse des IR-Spektrums

Unterzieht man die Infrarotspektren des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ und des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyds (Fig.2) einer vergleichenden Betrachtung, so erkennt man als wesentlichen Unterschied im letzteren zwei scharfe Banden bei 1710cm^{-1} und 2970cm^{-1} (in CCl_4). Wie der Literatur³⁰ zu entnehmen ist, repräsentiert die Bande mit der kleineren Wellenzahl die CO-Valenzschwingung eines Aldehyds. Allgemein absorbieren Aldehyd-Carbonylgruppen um 1700cm^{-1} , interessant hinsichtlich der im Rahmen dieser Arbeit gestellten Aufgabe ist jedoch die Tatsache, daß die Wellenzahl 1710cm^{-1} innerhalb jenes Bereichs liegt, der mit 1695 - 1715cm^{-1} für Aldehydgruppen in Konjugation zu aromatischen Ringen angegeben wird. (Benzaldehyd absorbiert bei 1704cm^{-1} .) Aliphatische Aldehyde absorbieren demgegenüber von 1720 - 1740cm^{-1} und sind von den Aromaten deutlich zu unterscheiden. Das IR-Spektrum des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyds liefert somit einen wertvollen Beitrag zur Diskussion der Bindungsverhältnisse des Cyclopentadienyl-mangan-carbonyl-Komplexes.

Die zweite Bande bei 2970cm^{-1} ist der CH-Valenzschwingung der Formylgruppe zuzuordnen. Sie unterstützt die Identifizierung des Aldehyds wesentlich, da sie infolge des starken Einflusses des Carbonylsauerstoffs vom Molekülrest praktisch unabhängig und daher besonders charakteristisch ist.

c) Dismutation nach Cannizzaro

Diese 1853 von Cannizzaro entdeckte Reaktion ist typisch für alle Aldehyde, die kein zur Carbonylgruppe α -ständiges aktives Wasserstoffatom besitzen und somit kein Aldol bilden können. In alkalischer Lösung disproportionieren diese durch gegenseitige Oxydation und Reduktion zur nächsthöheren Oxydationsstufe der Säure und nächstniedrigeren Reduktionsstufe des Alkohols.

Der $(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyd ist aufgrund seiner Struktur zur Aldolkondensation nicht befähigt und erfüllte somit die Voraussetzung der Cannizzaro-Reaktion. Problematisch blieb jedoch, ob der Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-Komplex

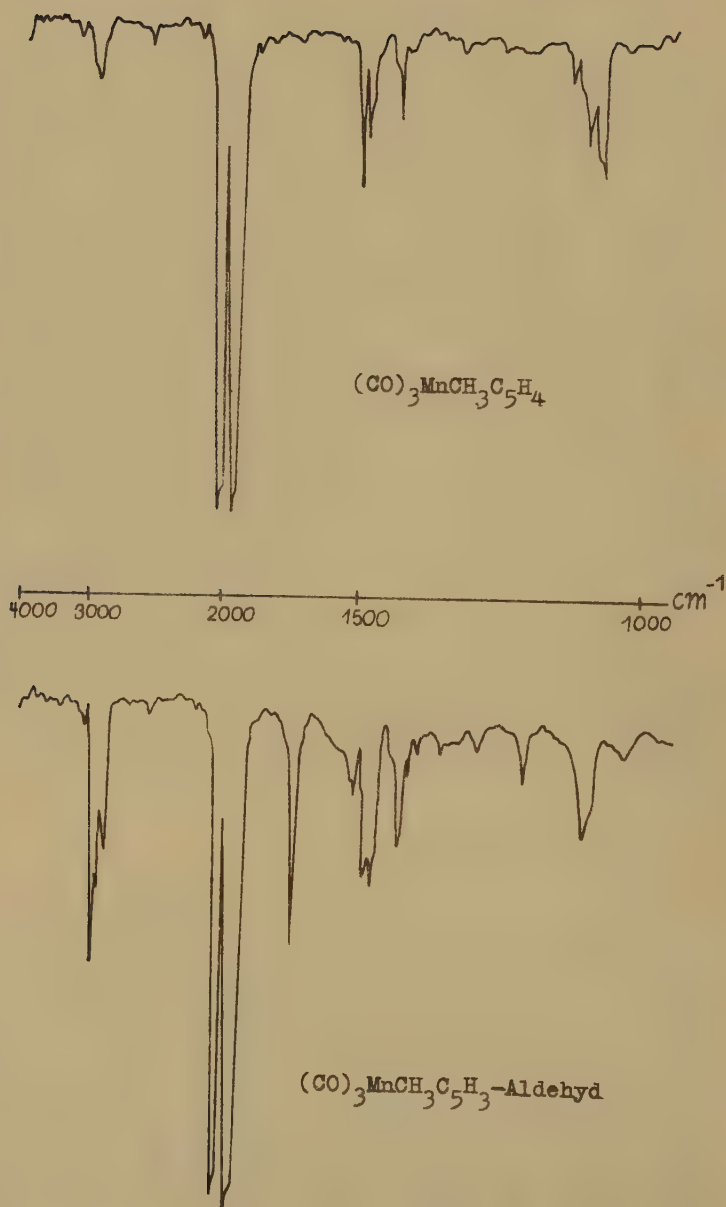


Fig. 2

längere Zeit bei erhöhter Temperatur einem stark alkalischen Medium widerstehen würde. Zwar verliefen erste Versuche positiv, doch färbte sich das Reaktionsgemisch im Verlauf der Umsetzung zunehmend dunkler und zeigte schließlich deutliche Spuren von Zersetzung. Die Ausbeute an $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäure war aus diesen Gründen nicht sehr hoch zu erwarten. Der entsprechende $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Alkohol konnte nicht gefaßt werden.

d) Oxydation zur $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäure

Abgesehen von einer gewissen Alkaliempfindlichkeit, wie sie sich bei den Untersuchungen im Zusammenhang mit der Cannizzaro-Reaktion gezeigt hat, weist der $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ -Komplex im großen und ganzen eine beachtliche Stabilität auf. Er ist in dieser Beziehung den meisten chemischen Umsetzungen zugänglich mit Ausnahme der Reaktionen, die den Charakter einer Oxydation tragen, oder zu deren Gelingen Reagenzien erforderlich sind, die mehr oder weniger starke Oxydationsmittel darstellen. Trotzdem gelingt es unter Beachtung bestimmter Vorsichtsmaßregeln, an geeigneten Derivaten auch Oxydationen durchzuführen, wie das Beispiel der $(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Methylketon-Oxydation durch Jod zur entsprechenden Carbonsäure beweist. In diesem Falle wurde durch den Umweg über das Ketomethylpyridinium-Halogenid erreicht, daß der Angriff des Oxydationsmittels an einer ganz bestimmten Stelle des Moleküls erfolgte, nämlich an der Methylgruppe des Ketons. Ein ähnlicher Reaktionsweg, bei dem der eigentliche Oxydationsvorgang durch geeignete Zwischenstufen verschleiert ist, existiert für die Aldehydoxydation nicht. Wir waren hier auf die empirische Erprobung einer Reihe von Oxydationsmitteln angewiesen mit der Hoffnung, darunter ein möglichst selektiv wirkendes Reagens zu entdecken.

Versuche, den Aldehyd in üblicher Weise durch Kaliumpermanganat, Wasserstoffperoxyd oder Chromoxyd zu oxydieren, schlugen völlig fehl und führten zur restlosen Zerstörung des Grundkomplexes. Dagegen schien kolloidales Silberoxyd die gewünschte spezifische Wirkung zu besitzen und wurde daher auf die günstigsten Reaktionsbedingungen hin untersucht.

Zur Erreichung einer möglichst großen Oberfläche des unlöslichen Oxyds wurde verdünnte Kalilauge langsam unter Eiskühlung zu einer gerührten Emulsion von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyd in wässrig-methanolischer Silbernitratlösung getropft, wobei sich eine äquivalente Menge Silberoxyd in feinsten Verteilung ausschied und in der Emulsion verrührt wurde. Der Fortschritt der Reaktion, erkennbar am Wachstum des Silberspiegels an der Kolbenwand, wurde dadurch begünstigt, daß das Oxydationsprodukt, die Carbonsäure, sogleich im alkalischen Medium aufgelöst wurde und die Grenzflächenreaktion nicht behinderte.

Nach sechsständiger Reaktionsdauer wurde die filtrierte Lösung angesäuert und das ausgeschiedene gelbe Kristallinat, dessen acider Charakter die Substanz als $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäure auswies, isoliert und getrocknet (Fp.ca.150-ca.165°).

4. Nachweis der Stellungsisomerie am $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyd durch Trennung der daraus hervorgegangenen isomeren $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäuren

Schon bei der Herstellung des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyds nach dem Gattermannschen Blausäureverfahren (Kap.A,1) fiel bei der Destillation des Reaktionsprodukts das relativ große Siedintervall von acht Temperaturgraden auf. Nun sind bei der Ringsubstitution des Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls in der Tat zwei Isomere zu erwarten gewesen, die sich im Falle der Formylierung durch die relative Stellung der Aldehydgruppe zur Methylgruppe unterschieden. Ihr Nachweis durch die Auftrennung des Isomerengemisches in die reinen (1-Methyl-2-formyl)- und (1-Methyl-3-formyl)-Isomere durch fraktionierte Destillation verlief indessen unbefriedigend und führte nicht zu einheitlich siedenden Fraktionen. Es mußten daher andere Wege gefunden werden, die Stellungsisomerie am Formylierungsprodukt zu beweisen.

Wie am Ende des vorigen Kapitels notiert, schmilzt die aus dem $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyd gewonnene Carbonsäure von ca.150-ca.165°, d.h. innerhalb eines Intervalls von etwa 15 Temperaturgraden. Offensichtlich handelt es sich also auch bei diesem Produkt um ein Isomerengemisch. Daraus ergab sich die Möglichkeit, die Isomerentrennung an einem kristallinen

Sekundärprodukt des flüssigen Aldehyds zu versuchen, um auf diese Weise die Isomerenzusammensetzung des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyds indirekt nachzuweisen.

Zur Verwirklichung dieser Absicht unternahmen wir am $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäuregemisch eine Reihe systematischer Kristallisierungsversuche, um ein Lösungsmittel mit möglichst unterschiedlichem Lösungsvermögen für die Isomeren zu ermitteln. Dieser Forderung genügte Ligroin des Siedebereichs $90-100^\circ$. Die fraktionierte Kristallisation nach dem üblichen Dreiecksschema gestaltete sich jedoch als ein langwieriges Verfahren, bei dem große Lösungsmittelmengen eingesetzt und wieder abgedampft werden mußten, wobei die Anreicherung der einen Komponente nur langsam voranschritt. Zudem waren die Ausbeuten an reinen Isomeren gering, während der Hauptteil des eingesetzten Gemisches in Form von Zwischenfraktionen vorzuliegen kam. Wir suchten daher nach einer besseren Trennmethode und prüften das Verfahren der sogenannten Extraktionskristallisation, das gleichfalls eine bestimmte Form der Fraktionierung darstellt. Hierbei wird das zu trennende Isomerengemisch mehrmals mit einer für die vollständige Auflösung unzureichenden Lösungsmittelmenge ausgekocht und die einzelnen Fraktionen zur Kristallisation abgestellt. Auf diese Weise wird das Gemisch fraktioniert extrahiert, wobei die am Anfang gewonnenen Fraktionen fast ausschließlich das leichtlösliche Produkt enthalten, während sich der ungelöste Rückstand an schwerlöslicher Substanz schnell anreichert. Durch Variation der Temperatur der Lösung bei der Filtration sowie durch Lösungsmittelwechsel kann das Verfahren modifiziert und die Zusammensetzung der Fraktion leicht beeinflußt werden.

Mittels dieser Methode gelang es, auch eine kleine Menge von nur 500 mg $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäuregemisch mit dem Schmelzintervall ca. $150-165^\circ$ in die beiden reinen Stellungsisomeren vom Fp. $134-135^\circ$ und $182-184^\circ$ aufzutrennen.

Dieses Ergebnis lieferte den Beweis, daß bei der Ringsubstitution des Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls nach der Methode von Gattermann der Aldehyd in Form eines Isomerengemisches aus (1-Methyl-2-formyl)- und (1-Methyl-

3-formyl)-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl anfällt.

Das $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäuregemisch (Fp.ca.150-ca.165°) entsteht, wie wir schon gesehen haben, außer bei der Oxydation des Aldehyds ebenso bei dessen Dismutation und darüber hinaus auch bei der Oxydation der Acetyl-Verbindung (s.Fig.3). Daraus ist zu schließen, daß auch die Acetylierung des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ -Komplexes nach Friedel-Crafts zu einem Gemisch der beiden möglichen Stellungsisomeren führt, obwohl der - im Gegensatz zum Aldehydgemisch - scharfe Siedepunkt des Acetylderivates (Kp.110-111°/0,8 Torr) gegen das Vorliegen von Isomeren spricht.

5. Aufklärung der Stellungsisomerie der $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäuren durch deren Überführung in die bekannten Benzoyl- $\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Isomere

Betrachtet man den methylsubstituierten Cyclopentadienring im $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ als ein aromatisches Ringsystem mit aromatischen Mesomerieeigenschaften, so sind bezüglich der Eintrittsposition eines zweiten Substituenten nach unserer heutigen Auffassung drei durch die Gegenwart des Alkylrestes bedingte Einflüsse wirksam: der sterische, der induktive und der Hyperkonjugationseffekt. Der sterische Einfluß der Methylgruppe begünstigt von den beiden für einen Zweitsubstituenten am Fünfring möglichen Positionen erfahrungsgemäß die entferntere, also die 1-3-Stellung. Dagegen fällt die Beurteilung der elektronischen Effekte am vorliegenden System erheblich schwerer, da Parallelen zu benzoiden Aromaten nur unter starken Vorbehalten gezogen werden können. Immerhin scheint durch den induktiven Elektronendruck der Methylgruppe und die nach obiger Voraussetzung anzunehmende Wechselwirkung ihrer C-H-Bindungselektronen mit den π -Elektronen des Ringes für elektrophile Substitutionen die 1-2-Stellung etwas begünstigt zu sein. Quantitative Betrachtungen der einzelnen Effekte liegen indessen heute noch jenseits der Möglichkeiten der theoretischen Chemie, so daß eine Voraussage der relativen Substituentenstellung nicht erfolgen kann.

K.L.Rinehart und Mitarbeiter³¹, die vor einiger Zeit den

Alkylgruppeneffekt an verschieden alkylierten Ferrocenen untersuchten, stellten fest, daß die sterische Wirkung der Alkylgruppen offensichtlich vorherrschend ist und Zweitsubstituenten vorwiegend in die 1-3-Stellung zum Alkylrest eintreten läßt. Das Ausmaß dieses dirigierenden Einflusses ist jedoch aufgrund des größeren Ringbindungswinkels der Substituenten weitaus geringer als in der Benzolreihe und kann am Mengenverhältnis der entstandenen Stellungsisomeren unmittelbar abgelesen werden. Während die Acetylierung von Toluol fast ausschließlich in der p-Stellung erfolgt, obwohl die o-Stellung durch elektronische Einflüsse ebenso begünstigt ist, führt die Acetylierung von 1,1'-Dimethylferrocen zu 1-3- und 1-2-substituierten Acetylisomeren im Verhältnis 7:3.

Bezieht man diese am alkylierten Ferrocen gewonnenen Erkenntnisse auf unsere Untersuchungen über die Stellungsisomerie der $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäuren, so wäre dem - im ungefähren Verhältnis 2:1 überwiegenden - hochschmelzenden Carbonsäureisomeren (Fp. 182-184°) die Konstitution des [3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyls zuzuschreiben, während der tiefschmelzenden Carbonsäure (Fp. 134-135°) die (2-Carboxy-1-methyl)-Stellung zukäme. Ein solcher Vergleich erscheint gerechtfertigt, da die Carbonsäuren des Mangankomplexes gleichfalls via Acylierung eines alkylierten Cyclopentadienyl-Körpers gewonnen wurden.

Eine interessante Bestätigung der oben getroffenen Isomerenzuordnung brachte die Überführung der getrennten $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäuren in die bekannten (3-Benzoyl-1-methyl)- und (2-Benzoyl-1-methyl)-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-Isomere (Fig. 3). Letztere entstehen nebeneinander bei der Benzoylierung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ und sind in der Literatur beschrieben^{8c,d,32}. J. Kozikowski und Mitarbeiter³² studierten Eigenschaften und Spektren der genannten Verbindungen und erkannten durch Vergleich mit den Spektren der Alkylacyl-Ferrocenisomeren³¹ der niedrigschmelzenden Komponente die 1-3-Konfiguration zu.

Die Umwandlung der $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäuren in die gleichkonfigurierten Benzoyl-Verbindungen gelang über die Säurechloride nach Friedel-Crafts durch deren Reaktion mit

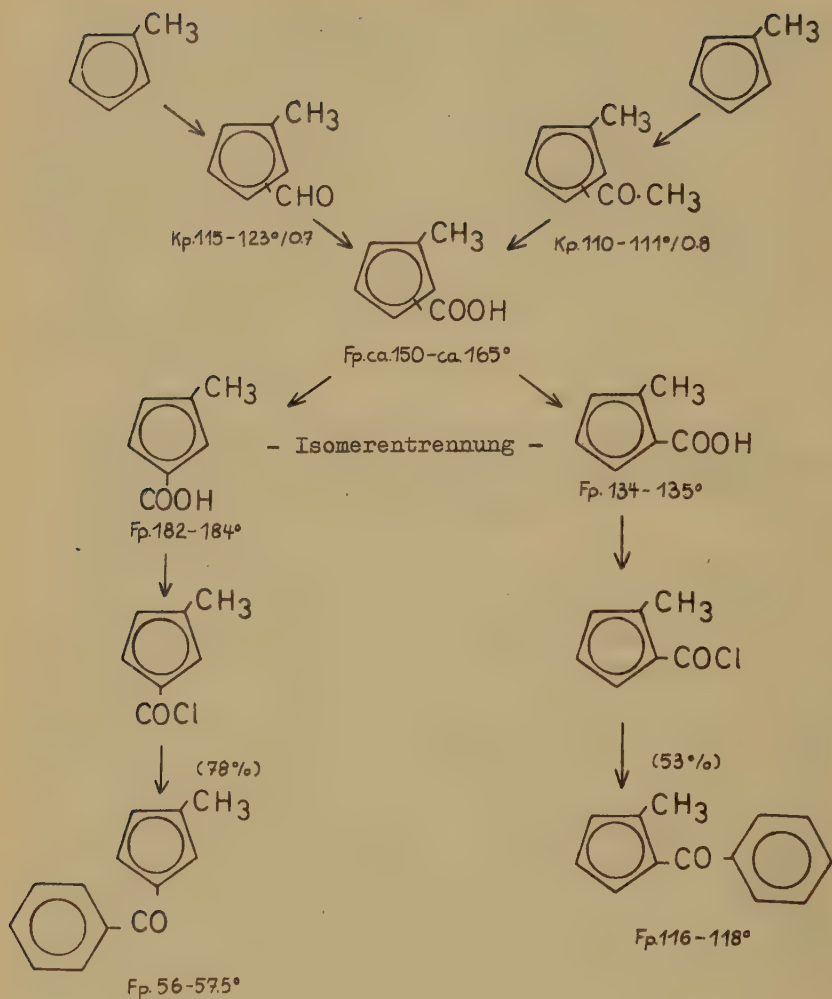


Fig. 3

Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Die nach der Zersetzung isolierten isomeren Benzoyl-Derivate kristallisierten aus Ligroin in Form schöner gelber Nadeln mit unterschiedlichen Schmelzpunkten. Dabei ergaben sich folgende Analogien: Das niedrigschmelzende $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäureisomere vom

Fp. 134-135° führte zum hochschmelzenden [2-Benzoyl-1-methylcyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp. 116-118°; Fp.³² 117-118°; Fp.^{8c,d} 120-121°). Demgegenüber entsprach die hochschmelzende $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäure vom Fp. 182-184° dem tief-schmelzenden [3-Benzoyl-1-methylcyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp. 56-57°; Fp.^{8d,c} 57-58,5°; Fp.³² 53-54°) (Fig. 3).

Vergleicht man die oben anhand des Alkylgruppeneffektes den isomeren $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäuren zugesprochenen Substituentenstellungen mit den durch die Überführung in die entsprechenden Benzoylderivate ermittelten, so zeigt sich deren klare Übereinstimmung. Darüber hinaus wird dieses Ergebnis durch die unterschiedlichen Ausbeuten bei der Darstellung der 1-2- (53% d.Th.) und 1-3-substituierten (78% d.Th.) Benzoylisomere aus den Carbonsäuren unterstützt, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die durch die Methylgruppe bedingte sterische Hinderung während der Umsetzung zurückgeführt werden kann.

6. Darstellung des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäurechlorids

Die Herstellung des Säurechlorids des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäure gelingt durch Einwirkung von Thionylchlorid oder Phosphorpentchlorid auf die ätherische Lösung der Säure. Da das Thionylchloridverfahren in seiner praktischen Ausführung bequemer ist und im vorliegenden Falle auch etwas bessere Ausbeuten brachte, wurde es hier bevorzugt angewandt und näher untersucht. In diesem Zusammenhang fielen zwei Erscheinungen auf, die nicht unerwähnt bleiben sollen:

Zunächst die Beobachtung, daß der reine Grundkörper, das Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, bei Einwirkung von Thionylchlorid oder Phosphorpentchlorid fast momentan unter Ausscheidung eines schwarzen Teers abgebaut wird, während die Carbonsäure auch einem großen Überschuß der genannten Chlorierungsmittel ohne Zersetzung widersteht. Die gleiche Erscheinung wurde auch bei der Herstellung des Sulfonylchlorids (Kap. B, 3) beobachtet: Das Toluidinsalz der $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäure kann bei 60° - sogar ohne Anwendung eines Lösungsmittels - mit überschüssigem PCl_5 ohne Zersetzungserschei-

nungen zum Sulfonylchlorid umgesetzt werden; der einfache Grundkörper hingegen zerfällt unter den gleichen Bedingungen in stark exothermer Reaktion unter Feuererscheinung.

Die Ursache der gesteigerten chemischen Resistenz der in der genannten Weise substituierten Grundverbindung liegt offenbar in der desaktivierenden Wirkung der Carboxyl- und Sulfonylgruppe. Durch den Einfluß der elektronischen Effekte wird scheinbar nicht nur der Cyclopentadienring positiviert, sondern darüber hinaus die Stabilität des gesamten Komplexes einschließlich der Metall-Carbonyl-Bindungen erhöht.

Weiterhin überraschte die Tatsache, daß die Carbonsäure in ätherischer Lösung durch Einwirkung von Thionylchlorid allein nicht umgesetzt werden kann, sondern nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ohne eine Spur eines entstandenen Säurechlorids unverändert zurückerhalten wird. Erst die Gegenwart von Pyridin ermöglicht die Reaktion der Säure zum Chlorid, wobei der freiwerdende Chlorwasserstoff vom Pyridin als Pyridinhydrochlorid gebunden wird und aus der Lösung ausfällt.

Das ölige $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäurechlorid ist im Vakuum destillierbar (Kp. $122^\circ/1,5$ Torr), doch wurde bei weiterführenden Reaktionen von einer Destillation meist abgesehen, da diese stets mit einer teilweisen Zersetzung der Substanz verbunden ist. Ferner sei darauf hingewiesen, daß hier und bei den im Folgenden beschriebenen Synthesen jeweils das Gemisch der $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäureisomeren verwendet wurde.

7. Charakterisierung des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäurechlorids durch Darstellung einiger $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carboxamide und -Carboxhydrazide

In den vorangegangenen Kapiteln wurden bereits zwei wichtige und charakteristische Reaktionen des Carbonsäurechlorids beschrieben. Anlässlich der Identifizierung des als Ergebnis der Gattermann-Synthese erhaltenen Formylierungsprodukts hydrierten wir das $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäurechlorid am Palladium-Kontakt in guter Ausbeute zum Aldehyd. Und weiterhin unter-

nahmen wir in Gegenwart von Aluminiumchlorid eine Acylierungsreaktion am Benzol nach Friedel-Crafts zur Benzoyl-Verbindung des manganorganischen Komplexes. Beide Reaktionen verdeutlichen die Reaktivität des Säurechlorids, deren Studium durch die Acylierung einiger Amine und Hydrazine nun fortgesetzt werden soll (siehe Tab.1).

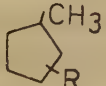
$(\text{CO})_3\text{Mn}$  ----- R	Mol- Gew.	Fp.	Ver- such
- CO-NH ₂	261,12	ca.111-ca.120°	12
- CO-NH-C ₆ H ₄ -CH ₃	351,25	ca.140-ca.161°	13
- CO-NH-C ₆ H ₄ Cl	371,67	ca.146-ca.151°	14
- CO-NH-C ₆ H ₄ -OCH ₃	367,25	ca.133-ca.146°	15
- CO-NH-C ₁₀ H ₇	387,28	ca.156-ca.175°	16
- CO-NH-C ₆ H ₁₁	343,27	ca.142-ca.149°	17
- CO-NH-NH ₂	276,14	ca.243-ca.249°	18
- CO-NH-NH-C ₆ H ₅	352,24	ca.189-ca.197°	19

Tabelle 1

Abgesehen von der Gewinnung des unsubstituierten Carbonsäureamids, das durch mehrstündiges Kochen des Säurechlorids mit wässrigem Ammoniak in Tetrahydrofuran gewonnen wurde, erfolgte die Acylierung aller übrigen Amine und Hydrazine bei Zimmertemperatur in ätherischer Lösung. Der freigewordene Chlorwasserstoff wurde jeweils von überschüssigem Amin oder Hydrazin als Hydrochlorid gebunden, das während des anschließenden Waschprozesses leicht ausgewaschen werden konnte.

In allen Fällen wurden sehr stabile, gut kristallisierende gelbe Substanzen erhalten, die in der Regel aus verdünntem Alkohol kristallisiert wurden. Da als Ausgangsstoff für die Säurechloridgewinnung immer das Isomerengemisch der Carbonsäure eingesetzt wurde, handelt es sich bei den Acylierungsprodukten demzufolge ebenfalls um Isomerengemische mit mehr oder weniger großen Schmelzintervallen.

8. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Methylen-amin durch Reduktion des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäureamids

Im 3. Kapitel dieser Arbeit beschäftigten wir uns im Rahmen der Charakterisierung des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyds etwas näher mit der Oxydationsempfindlichkeit des Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-Komplexes. Anlässlich der Reduktion des Carbonsäureamids zum $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Methylenamin durch Lithium-aluminiumhydrid hatten wir nun Gelegenheit, das Verhalten des Komplexes gegenüber einem Reduktionsmittel zu prüfen. Dabei zeigte sich, daß letzterer dem Angriff des Hydrids ohne erkennbare Anzeichen einer Zersetzung widersteht, was - besonders im Blick auf die drei Komplex-Carbonyle - von einer bemerkenswerten Stabilität der Bindungen zeugt. Demgegenüber wurde das Carbonyl der Carboxamidgruppe in der für Lithium-aluminiumhydrid typischen Weise zur Methylengruppe reduziert.

Die Reaktion fand in siedendem Tetrahydrofuran statt und erstreckte sich über 10 Stunden. Im Anschluß daran wurde das ölige Amin durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in dessen ätherische Lösung in Form seines kristallinen Hydrochlorids ausgefällt.

9. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäureazid

Zur präparativen Gewinnung des für den Curtius-Abbau (Kap. 10) als Ausgangssubstanz benötigten $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäureazids standen im wesentlichen zwei Methoden zur Verfügung: die Nitrosierung des Carbonsäurehydrazids, und die Umsetzung des Carbonsäurechlorids mit Natriumazid. Beide Verfahren kamen unter dem Gesichtspunkt der Zugänglichkeit des Ausgangs-

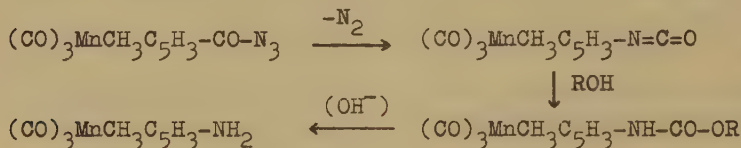
produkt hier in Betracht, doch war mit der Nitrosierungsmethode neben der Gefahr einer Zersetzung des Komplexes durch die salpetrige Säure zwangsläufig der Umweg über die zusätzliche Reaktionsstufe des Hydrids verbunden, während im anderen Falle das $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Azid direkt aus dem Säurechlorid und Natriumazid zu erhalten war. Wir entschieden uns aus diesen Gründen für den letztskizzierten Weg und brachten allgemeinen Vorschriften folgend die Reaktionspartner in wässrigem Aceton zur Umsetzung. Das entstandene Azid wurde durch Wasser ausgefällt und kristallisierte in Form gelber Blättchen.

10. Curtius-Abbau des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäureazids über das Benzylurethan zum $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Amin

Ein basisches Derivat des Cyclopentadienyl-mangan-carbonyl-Komplexes haben wir im $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Methylenamin bereits kennengelernt, welches durch Hydrierung der Säureamidverbindung erhalten werden konnte. Hätte man dasselbe Säureamid dem Hofmannschen Abbau unterworfen, so wäre normalerweise die um eine Methylengruppe ärmere Verbindung, das $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Amin, zu erwarten gewesen, in der die Aminogruppe direkt am Fünfring haftet. Dieser Darstellungsweg schied jedoch aus, da der Grundkomplex eine Behandlung durch Brom und Alkali ebensowenig überstanden hätte wie die zur Einführung einer Aminogruppe übliche Nitrierung mit anschließender Reduktion. Dagegen eröffnete die verhältnismäßig leichte Zugänglichkeit des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäureazids und dessen Abbau über das Isocyanat eine erfolgversprechende Möglichkeit, zum Amin zu gelangen.

Der Curtiussche Abbau verläuft unter wesentlich mildereren Bedingungen als die erwähnte Hofmannmethode. Das klassische und von T. Curtius selbst angewandte Verfahren beruht auf der Zersetzung der Azide in alkoholischer Lösung, wobei das zunächst entstehende, sehr reaktionsfähige Isocyanat sofort Alkohol unter Bildung eines Urethans addiert. Wegen des bekanntermaßen glatten Verlaufs der Umsetzung wurde dieser Weg auch im vorliegenden Falle beschritten und das $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäureazid durch langsames Erhitzen in einer Lösung von

Benzylalkohol zersetzt. Das nach dem Abdampfen des überschüssigen Alkohols zurückgebliebene Benzylurethan ließ sich indessen weder destillieren noch kristallisieren und wurde daher entsprechend der üblichen Verfahrensweise im Rohzustand weiterverarbeitet.



Der Nachteil dieser Methode besteht in der relativ schwierigen Hydrolyse der Urethane. Aus diesem Grunde wurde auch an Stelle des von Curtius verwandten Äthanols der zu dem etwas leichter verseifbaren Benzylurethan führende Benzylalkohol als Alkohol-Komponente eingesetzt. Trotzdem war der Verlauf der Hydrolyse durch alkoholische Kalilauge unbefriedigend und von deutlichen Zersetzungserscheinungen begleitet. Die Ausbeute an Amin, das aus dem schwarzen Reaktionsgemisch aufgrund seiner basischen Eigenschaften als Hydrochlorid abgetrennt und als solches nach gründlichem Waschprozeß auch isoliert und analysiert wurde, war dementsprechend gering.

B Sulfonierung des Methylcyclopentadienyl- mangan-tricarbonyls und Folgereaktionen

1. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäure

Eine für aromatische Kohlenwasserstoffe sehr charakteristische Reaktion ist die direkte Substitution eines oder mehrerer Kernwasserstoffatome durch die Sulfogruppe mittels konzentrierter Schwefelsäure. Sie ist aus diesem Grunde besonders gut geeignet, um das aromatische Verhalten des Fünfrings im Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl zu prüfen und damit Aufschluß über die Funktion der Ring- π -Elektronen im Molekül zu gewinnen.

Der Reaktionsmechanismus der Sulfonierung entspricht dem einer elektrophilen Substitutionsreaktion; als sulfonierendes Agens fungiert nach neueren Untersuchungen von Ingold³³ das monomere Schwefeltrioxyd. Weiterhin ist bekannt, daß die äußeren Reaktionsbedingungen den Verlauf der Umsetzung entscheidend beeinflussen und Art und Zusammensetzung des Sulfonierungsprodukts weitgehend mitbestimmen. Insbesondere die Temperatur spielt bei der Sulfonierung in Bezug auf den Eintritt weiterer Sulfonsäuregruppen, auf Umlagerungen und auf Verschiebungen der prozentualen Zusammensetzung etwaiger Isomerengemische eine wesentliche Rolle, die über die bei allen Substitutionen zu beobachtende Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit hinausgeht. So führt zum Beispiel die Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol in der Wärme vorwiegend zur p-Toluolsulfonsäure, während in der Kälte fast gleiche Anteile von o- und p-Säure entstehen. Allgemein dirigieren in benzenoiden Systemen Substituenten 1.Ordnung die Sulfogruppe bei niedrigerer Temperatur in die o-Stellung, bei erhöhter Temperatur dagegen hauptsächlich in die p-Stellung³⁴. Die Frage nach der Geltung solcher Substitutionseffekte am vorliegenden Fünfringsystem war neben unseren Untersuchungen über die Bedingungen der Sulfonierbarkeit des Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls im Rahmen unserer Zielsetzung ebenfalls von Interesse.

Aufgrund der Anwesenheit der Methylgruppe im Cyclopentadienring waren wie bei der Formylierung auch im Falle der

Mono-Sulfonierung von vornherein zwei isomere $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäuren zu erwarten, die sich nur durch ihre relative Stellung der Säuregruppe zur Alkylgruppe voneinander unterschieden^{x)}. Der Einfluß der Reaktionstemperatur auf den Eintrittsort der Sulfogruppe war dagegen ungewiß und veranlaßte uns daher, die Temperaturabhängigkeit des Methylgruppeneffektes im Fünfring, bzw. die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Isomerengemisches von der jeweils angewandten Substitutionstemperatur, anhand einer Versuchsreihe zu untersuchen.

Die Empfindlichkeit des Mangankomplexes gegenüber Oxydationsmitteln im allgemeinen und konzentrierter Schwefelsäure im besonderen (vgl. Versuch 44 über die analytische Manganbestimmung) schloß eine direkte Sulfonierung der flüssigen Verbindung durch Schwefelsäure aus. In Gegenwart von Acetanhydrid als Verdünnungsmittel vollzog sich die Substitution jedoch ohne sichtbare Zersetzung, sofern die Reaktionstemperatur von 50° nicht wesentlich überschritten wurde. Bei Anwendung höherer Temperaturen war das Reaktionsprodukt durch mehr oder weniger große Mengen von Abbauprodukten verunreinigt und die Ausbeuten entsprechend geringer.

Die Isolierung der $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäure stützte sich auf die Fähigkeit aromatischer Sulfonsäuren, mit Aminen schwerlösliche Salze zu bilden, die sich zudem durch scharfe Schmelzpunkte auszeichnen und vielfach zur Identifizierung herangezogen werden³⁴. Demzufolge wurde die Reaktionsmischung nach Hydrolyse des Lösungsmittels mit einer wässrigen Lösung von p-Toluidin-Hydrochlorid versetzt und die Sulfonsäure auf diese Weise in Form ihres kristallinen p-Toluidinsalzes abgetrennt. Das gelbe Salz schmolz in Übereinstimmung mit seinem Charakter als Isomerengemisch nicht scharf, sondern

x) M. Cais und J. Kozikowski³⁵ sulfonierten unabhängig von uns den unsubstituierten Mangankomplex, das Cyclopentadienylmangan-tricarbonyl, und stellten eine Reihe von Sekundärverbindungen her. Im Gegensatz zu unseren Ergebnissen beim Methylcyclopentadienylmangan-tricarbonyl gelangten sie erwartungsgemäß ausschließlich zu scharf schmelzenden, isomerenfreien Substanzen.

in einem über mehrere Grade sich erstreckenden Temperaturbereich. Lage und Umfang des Bereichs war, wie oben berichtet, Gegenstand einer Versuchsreihe, in deren Verlauf der Sulfonierungsprozeß bei sieben verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 100° unter im übrigen völlig gleichen Bedingungen vorgenommen wurde. Vergleicht man die Schmelzintervalle der hierbei als Ergebnis isolierten Salzgemische, so sind Proportionalitäten zur angewandten Reaktionstemperatur außerhalb der Fehlergrenzen nicht zu entdecken. Die Versuchsreihe brachte somit die Erkenntnis, daß - im Gegensatz zu benzoiden Aromaten - beim diskutierten Cyclopentadienyl-Komplex die dirigierende Wirkung der Methylgruppe in dem durch die Stabilität der Verbindung begrenzten Temperaturbereich von der Sulfonierungstemperatur unabhängig ist.

Darüber hinaus wurden die Bedingungen für eine maximale Umsetzung untersucht und in diesem Zusammenhang 50° als Optimaltemperatur mit 90-prozentiger Sulfonsäureausbeute ermittelt.

2. Trennung der isomeren $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäuren durch frakt. Krist. der sulfonsauren p-Toluidinsalze

Das als Ergebnis der vorstehend beschriebenen Sulfonierung von Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl isolierte Isomerengemisch der p-Toluidinsalze mit einem Schmelzintervall von ca. 175° -ca. 193° wurde durch fraktionierte Kristallisation in die beiden Stellungsisomeren aufgetrennt. Als Lösungsmittel bewährte sich Wasser, aus dem insbesondere die schwerlösliche Komponente (Fp. 212° - 214°) leicht durch wiederholte Kristallisation rein erhalten werden konnte. Das niedrigschmelzende, leichter lösliche Isomere (Fp. 156° - 158°) wurde durch Eindampfen des oben angefallenen ersten Filtrats gewonnen und zur Feinreinigung anschließend aus Benzol umkristallisiert, wobei Reste des hochschmelzenden Produkts aufgrund dessen sehr geringer Löslichkeit in Benzol durch Filtration der heißen Lösung abgetrennt werden konnten.

Das Mengenverhältnis der isomeren $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäuren im primär gebildeten Toluidinsalz-Gemisch bestimmten

wir mit 5:3 zugunsten der hochschmelzenden Komponente. Erkennt man auch im Falle der Sulfonierung dem sterischen Effekt unter den dirigierenden Einflüssen der Methylgruppe die dominierende Rolle zu, so befindet sich nach den Ausführungen in Kapitel A,5 die Sulfogruppe im Molekül des bei 212-214° schmelzenden isomerenreinen $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{-SO}_3\text{H}$ -p-Toluidinsalzes in 1-3-Stellung zur Methylgruppe. Dem niedrigschmelzenden, mit etwa 38% am Originalgemisch beteiligten Isomeren, käme folglich die 1-2-Position zu.

Es war nun unser Ziel, die oben abgeleitete Zuordnung der anhand ihrer Schmelzpunkte charakterisierten Isomeren zu einer der beiden möglichen Ringpositionen auf andere Weise zu bestätigen. Aus diesem Grunde unternahmen wir in den folgenden Kapiteln den Versuch, die getrennten sulfonsauren p-Toluidinsalzisomeren in die stellungsmäßig bekannten $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{-Carbonsäuren}$ zu überführen, deren Schmelzpunkte sodann Aufschluß über die Art des jeweils erhaltenen Carbonsäureisomeren und damit über die relative Stellung der Substituenten im Ring auch der Sulfonsäureisomeren gebracht hätten.

Der beschrittene Syntheseweg (Fig.4) führte über Zwischenstufen zur $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sulfinsäure}$, die mit Sublimat glatt zum $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{-Quecksilberchlorid}$ reagierte und somit unter Erhaltung der relativen Substituentenstellung den Übergang aus der Reihe der Schwefelderivate in die Chemie der Quecksilberverbindungen ermöglichte. Es folgte Umsetzung zum Quecksilber-dimanganorganyl und anschließend eine Reihe von Transmetallierungs-Versuchen, mittels derer anstelle des Quecksilbers ein carboxylierbarer Metallsubstituent in definierter Stellung in den Ring des Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls eingeführt werden sollte. Dieser letzte Schritt der Synthese war jedoch nicht realisierbar. Während Substitutionsversuche mit n-Butyllithium jeweils die völlige Zerstörung des Komplexes zur Folge hatten, führten Umsetzungen mit Grignardreagens und anschließender Carboxylierung wohl zu einer aciden manganhaltigen Substanz, doch war diese mit keinem der erwarteten $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{-Carbonsäureisomeren}$ identisch.

Eine Bestätigung der aus der sterischen Wirkung der

Methylgruppe hergeleiteten Konstitutionszuordnung der Sulfonierungsisomeren war somit nicht zu erreichen, doch kommt der getroffenen Zuordnung ein hohes Maß an Wahrscheinlichkeit zu, das die Verwendung der sich daraus ergebenden Nomenklatur bei den im Folgenden zu beschreibenden Verbindungen wohl rechtfertigt.

3. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäurechlorid

Die erste Reaktionsstufe der beabsichtigten Synthese der $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäuren aus den Sulfonsäuren bildeten die $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäurechloride. Als Ausgangsmaterial dienten hier die reinen sulfonsauren p-Toluidinsalzisomeren, die mittels Phosphorpentchlorid ohne Anwendung eines Lösungsmittels durch Reaktion im festen Zustand in die Sulfochloride überführt werden konnten. Es war also nicht erforderlich, die Sulfonsäuren vorher in Freiheit zu setzen. Die Bedeutung dieser - im Vergleich zur unsubstituierten Grundverbindung von einer erheblich gesteigerten Stabilität des Komplexes zeugende - Reaktion bezüglich der Einschätzung von Substituenteneinflüssen wurde bereits in Kapitel A,6 hervorgehoben.

Die $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäurechloride sind destillierbare, kristalline Verbindungen, die ohne Nebenreaktion aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden konnten. Dabei zeigte sich, daß das aus dem hochschmelzenden p-Toluidinsalz gewonnene Chlorid, dem nach den Darlegungen im vorigen Kapitel die 1-3-Stellung zuzusprechen ist, besser und leichter kristallisiert als das analoge 1-2-Isomere, welches größere Neigung zu öligter Konsistenz aufwies und schlecht zu reinigen war. Aus diesen Gründen verwandten wir bei der Durchführung der erwähnten Carbonsäuresynthese (Fig.4) zunächst nur das [3-Chlorsulfonyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarboxyl, das aus dem bei $212-214^\circ$ schmelzenden, im Originalgemisch überwiegenden und leicht zu reinigenden Toluidinsalzisomeren hergestellt wurde und darum auch besser zugänglich war. Dieses letztgenannte Sulfonsäurechlorid destilliert von $139-140^\circ$ bei 1,4 Torr und kristallisiert in langen gelben Nadeln, die bei 72° scharf schmelzen.

4. Charakterisierung des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäurechlorids durch Reaktion zum Sulfonsäureamid

Die Tatsache, daß das $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfochlorid ohne Reaktion mit dem Lösungsmittel aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden konnte, ließ bereits erkennen, daß dieser Verbindung vermutlich keine besonders große Reaktivität beizumessen ist. Diese Annahme wurde durch den Verlauf der Aminierungsversuche bestätigt. Während das entsprechende Carbon säurechlorid durch Behandlung mit wässrigem Ammoniak ohne große Schwierigkeiten zum Amid umgesetzt werden konnte, blieben analoge Versuche am Sulfonsäurechlorid erfolglos. Auch Experimente mit trockenem Ammoniakgas bei erhöhter Temperatur anlässlich der thermischen Zersetzung von untermischtem Ammoniumcarbonat scheiterten an der Resistenz des Chlorids. Erst flüssiges Ammoniak vermochte bei direkter Einwirkung auf das feingemahlene $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäurechlorid die stabile Substanz anzugreifen und überführte sie in über 90-prozentiger Ausbeute in das gewünschte Sulfonamid, das aus Wasser in gelben Nadelchen oder fettig glänzenden Schuppen kristallisierte (Fp. 123-124°).

5. Versuche zur Oxydation der Methylgruppe im $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäureamid

Die dem $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonamid analoge Verbindung in der Benzolreihe, das Toluol-Sulfonamid, besitzt als Ausgangsprodukt für die Saccharingewinnung erhebliche Bedeutung. In einfacher Weise wird hierbei die Methylgruppe des ortho-substituierten Toluolderivates durch Kaliumpermanganat in Natronlauge oder Natriumchromat in Schwefelsäure zur Carboxylgruppe aufoxydiert, welche sofort unter Wasserabspaltung mit der Sulfonamidgruppe zum Saccharin weiterreagiert.

Diese Synthese war im Rahmen der vorliegenden Arbeit insofern von Interesse, als sie eine intramolekulare Reaktion zweier Substituenten zeigt und gleichzeitig deren Orthostellung im Ring unzweideutig nachweist. Sie demonstriert damit eine Möglichkeit, die Nachbarstellung der beiden Substituen-

ten im 1-2-substituierten $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonamid durch eine analoge Reaktion zum entsprechenden cyclischen Sulfimid auf elegante Weise zu bestätigen.

Der Verwirklichung dieser Idee stand jedoch die schon mehrfach erwähnte Empfindlichkeit des Komplexes gegen Oxydationsmittel im Wege. Entsprechende Versuche am 1-3-substituierten Sulfonamid, anhand derer zunächst nur die Bedingungen der Oxydierbarkeit der Methylgruppe unter Erhaltung des Grundkomplexes geprüft werden sollten, verliefen negativ. Der unsubstituierte wie der durch die Sulfonamidgruppierung stabilisierte Mangan-Carbonylkomplex erwiesen sich gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung als auch gegen Natriumbichromat in saurem Medium als nicht beständig. In beiden Fällen wurde das Oxydationsmittel quantitativ verbraucht, ohne daß Spuren einer Carboxylverbindung nachgewiesen werden konnten. Bei Anwendung eines Überschusses an Oxydationsmittel wurde die gesamte eingesetzte Substanz abgebaut.

6. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Phenyl-Sulfon durch Benzol-Acylierung nach Friedel-Crafts

Nachdem die Umsetzung des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfochlorids mit Ammoniak nur mit Mühe erreicht werden konnte, sollte nun dessen Reaktivität bezüglich der Friedel-Crafts-Acylierung untersucht werden. Als Reaktionspartner wählten wir Benzol, das gleichzeitig als Lösungsmittel für das Säurechlorid fungierte und mit diesem gemeinsam zu einer gerührten Aluminiumchlorid-Suspension getropft wurde. Unter kräftiger Chlorwasserstoffentwicklung schied sich hierbei ein fester, brauner Zwischenkomplex ab, nach dessen Zersetzung und Aufarbeitung das Sulfon in Form dunkelgelber Nadeln aus Alkohol kristallisierte. Die Ausbeute von 67% der Theorie zeigt, daß die Reaktionsfähigkeit des Sulfonsäurechlorids nicht generell als gemindert angesehen werden kann, da sie im Falle der Benzolacylierung der des Carbonsäurechlorids (Versuch 9) kaum nachsteht.

Interessanterweise scheiterten jedoch alle Versuche, das

$(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonylchlorid mit dem manganorganischen Grundkörper selbst in Reaktion zu bringen. In allen Fällen, auch unter Eiskühlung in starker Verdünnung durch Schwefelkohlenstoff, führte die Vereinigung der Reaktionspartner in Gegenwart von Aluminiumchlorid zum Zusammenbruch der Komplexbindungen. Die Experimente waren wohl von einer Gasentwicklung begleitet, doch konnte Chlorwasserstoff in dem die Apparatur verlassenden Gasgemisch nur in Spuren nachgewiesen werden.

7.Reduktion des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäurechlorids zur $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfinsäure

Im Verlauf der beabsichtigten Carbonsäuresynthese (Figur 4) folgte auf das Sulfonylchlorid als nächste Reaktionsstufe die $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfinsäure. Ihre Gewinnung beruhte auf der gebräuchlichsten Methode der Herstellung aromatischer Sulfinsäuren, der Reduktion der Chloride der entsprechenden Sulfonsäuren. Als Reduktionsmittel verwandten wir Natriumsulfit, das in wässriger Lösung in heterogener Reaktion auf das ungelöste, feinpulverisierte Säurechlorid einwirkte und dieses bereits bei Zimmertemperatur in die Sulfinsäure überführte. Der Stand der Umsetzung war an der jeweils noch vorhandenen Menge ungelöster Substanz gut zu erkennen, da die entstandene Säure aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit sofort in Lösung ging.

Sulfinsäuren sind schwache Säuren und können im Gegensatz zu den Sulfonsäuren durch Mineralsäuren aus ihrer Lösung ausgefällt werden. Die $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfinsäure erschien beim Ansäuern durch Schwefelsäure als trübes Öl, das über Nacht im Kühlschrank durchkristallisierte. Sie ist relativ beständig, doch führt längeres Erhitzen in höher siedenden Lösungsmitteln zur Zersetzung. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, zur Umkristallisation das Rohprodukt in das vorgewärmte Lösungsmittel einzutragen und anschließend ohne weiteres Erhitzen der Kristallisation im Kühlschrank zu überlassen. Unter diesen Bedingungen erhielten wir die Sulfinsäure aus Ligroin als feinkristallines, nicht sehr scharf schmelzendes,

gelbes Pulver.

Zu ihrer Charakterisierung diente die Salzbildung mit einer organischen Base. Bei Vereinigung der in Äther gelösten Säure mit einer Lösung von p-Toluidin und nachfolgendem kurzem Erwärmen bildete sich ein feinnadeliger, gelber Niederschlag, der sich durch Eigenschaften und Analyse als das sulfinsäure Salz des p-Toluidins auswies.

8. Chinon-Sulfinsäure-Addition zum $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Hydrochinon-Sulfon

Bereits im Jahre 1894 publizierte O. Hinsberg³⁶ eine Arbeit, in der über die Addition von Sulfinsäuren an Chinone unter Bildung von Hydrochinonsulfonen berichtet wird. Inzwischen sind darüber hinaus eine Reihe weiterer Systeme mit Doppelbindungen wie bestimmte Amine, ungesättigte Säuren und Ketone u.a. beschrieben worden, an die sich gleichfalls Sulfinsäuren addieren lassen.

Die Reaktion verläuft im allgemeinen schon in der Kälte, kann aber durch kurzes Erwärmen beschleunigt werden. Wir vereinigten die Reaktionspartner, $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{-SO}_2\text{H}$ und Benzochinon, in alkoholischer Lösung und erhitzen einige Minuten zum Sieden. Nach starker Verdünnung mit Wasser und Abkühlung im Kühlschrank kristallisierte das Sulfon in 83-prozentiger Ausbeute als orangefarbener Niederschlag aus.

9. Umsetzung der $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfinsäure zur $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Quecksilberchlorid-Verbindung

Aromatische Sulfinsäuren reagieren mit Quecksilberchlorid oder Quecksilberacetat unter Eliminierung des Sulfinsäurerestes zu quecksilberorganischen Verbindungen. Diese Reaktion besitzt für die organische Chemie insofern Bedeutung, als sie es im Gegensatz zur direkten Mercurierung von Aromaten gestattet, einheitliche und in ihrer Konstitution gesicherte aromatische Quecksilberverbindungen präparativ darzustellen. In der in Figur 4 skizzierten, dem Konstitutionsbeweis der

$(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Sulfonsäuren dienenden Synthese, verkörpert die genannte Substitution eine Schlüsselreaktion, da sie unter Erhaltung der relativen Substituentenstellung den Übergang aus der Reihe der Schwefelderivate in die Chemie der organischen Quecksilberverbindungen vermittelt und somit die Voraussetzung für die Gewinnung carboxylierbarer metallorganischer Derivate schafft.

Die praktische Durchführung der Umsetzung war bemerkenswert einfach. Einstündiges Erhitzen der Sulfinsäure am Rückfluß mit einem geringen Überschuß an Sublimat in alkoholischer Lösung genügte, um die Säuregruppe unter Schwefeldioxydentwicklung in guter Ausbeute durch Quecksilberchlorid zu ersetzen. Das isolierte Reaktionsprodukt stellt eine stabile gelbe Substanz dar, die aus Äthanol/Wasser in Form flacher Nadeln kristallisierte.

10. Darstellung von Bis- $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -quecksilber

Die einfachste Methode zur Gewinnung von Bis-[(1-methylcyclopentadienyl-(3))-mangan-tricarbonyl]-quecksilber bestand in der Behandlung der im vorigen Kapitel beschriebenen Quecksilberhalogenid-Verbindung mit Kaliumjodid. Dazu wurde das $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{-HgCl}$ in Äthanol gelöst und nach Zugabe eines größeren Überschusses einer wässrigen Kaliumjodid-Lösung einige Stunden zum Sieden erhitzt. Die klare Lösung wurde sodann bis zum Beginn einer Trübung in der Wärme mit Wasser versetzt. Bei der folgenden Kühlung kristallisierte das über die Hg-Brücke verbundene Komplexdimere in 93-prozentiger Ausbeute aus der Lösung aus, während das überschüssige Kaliumjodid gelöst blieb.

Zur Herstellung der Analysenproben bedurfte es mehrerer Kristallisationen aus verdünntem Alkohol, die schließlich zu einer feinkristallinen, bei 147° schmelzenden, stabilen Substanz führten.

11. Versuche zur Darstellung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{-COOH}$
durch Umsetzung von Bis- $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Quecksilber
mit Lithiumbutyl und nachfolgender Carboxylierung

Die Überführung des isomerenreinen Quecksilber-dimanganorganyls über die Lithiumcyclopentadienyl-Verbindung in die $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäure war als Endstufe jener Synthese gedacht, deren Zweck die Bestätigung der in Kapitel B,2 unter besonderer Berücksichtigung des sterischen Einflusses der Methylgruppe hergeleiteten Konstitutionszuordnung war. Ausgangspunkt des Mehrstufenprozesses bildete, wie berichtet, das im Sulfonierungsgemisch überwiegende, hochschmelzende $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -sulfonsaure p-Toluidinsalzisomere, das direkt zum Sulfochlorid umgesetzt werden konnte. Über die Sulfinsäure gelang mithin die Substitution des Quecksilbers im Ring und Bildung des Quecksilber-di-(methylcyclopentadienylmangan-tricarbonyls). Damit war formal die Voraussetzung für die Einführung eines Alkalimetalls in definierter Ringstellung durch Ersatz des Quecksilbers gegeben, eine Reaktion, die auf Schlenk zurückgeht und allgemein zur Herstellung alkalimetall-organischer Verbindungen herangezogen wird. Bei der anschließenden Behandlung mit Kohlendioxyd wäre unter den gegebenen Bedingungen eine der beiden in Kapitel A,5 beschriebenen und in ihrer Stellung aufgeklärten $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carboxylverbindungen zu erwarten gewesen, deren Identifizierung zweifellos den angestrebten Nachweis der Konstitution der Sulfonierungs-Isomeren erbracht hätte. Dieser letzte Schritt der Synthese konnte indessen nicht verwirklicht werden, da der Manganorganyl-Komplex sich dem Angriff eines Alkalimetalls nicht gewachsen zeigte.

Bei unseren Versuchen orientierten wir uns an vergleichbaren Experimenten von H.Gilman und R.G.Jones³⁷, die Diphenylquecksilber bzw. Di-p-tolyl-quecksilber mit n-Butyllithium zu Phenyl-lithium bzw. p-Tolyl-lithium umsetzten. Sie vereinigten jeweils 1 Mol Quecksilberdiaryl mit 3 Molen Lithiumbutyl in ätherischer Lösung bei 25° und isolierten nach einer Reaktionszeit von nur 3 Minuten nach Carboxylierung mit festem Kohlendioxyd die entsprechende Arylcarbonsäure in 84- bzw. 76,5-prozentiger Ausbeute. Unter gleichen Bedingungen trat

bei der Vereinigung des Quecksilber-dimanganorganyls mit Lithiumbutyl eine intensive Rotfärbung auf, die zunehmend dunklere Töne annahm und sich schnell unter Gasentwicklung zu einer braunschwarzen, flockig-schmierigen Aufschlemmung verdichtete. Trotz der offensichtlichen Zerstörung des Komplexes unter Lösung aller Komplexbindungen wurde die Reaktionsmischung unverzüglich carboxyliert und in üblicher Weise aufgearbeitet. Anzeichen einer entstandenen Carbonsäure waren jedoch nicht zu entdecken.

Daraufhin milderten wir die Reaktionsbedingungen ab und vereinigten die Reaktionspartner in weiteren Versuchen bei 0° und darunter. In allen Fällen bestand das Ergebnis der Umsetzung jedoch in einem dunklen Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Parallel zu diesen Experimenten untersuchten wir die direkte Metallierung mittels Lithiumbutyl am unsubstituierten Grundkörper, dem Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl. Unter Eiskühlung und strengem Luftausschluß wurde die Lithiumverbindung in die ätherische Lösung des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ einge-rührt und nach unterschiedlichen Reaktionszeiten auf festes CO_2 getropft. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts stießen wir jedoch in keinem Falle auf eine manganhaltige Carboxylverbindung. Stets brachen die Bindungen zwischen dem Metall und den Liganden bei der gegenseitigen Berührung der Reaktionskomponenten unter Abscheidung von Zersetzungsprodukten zusammen.

12. Umsetzung von Bis- $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Quecksilber mit Grignardreagens und nachfolgender Carboxylierung

Transmetallierungs-Reaktionen zwischen zwei organisch gebundenen Metallen finden nicht allein zwischen Quecksilber- und Lithiumverbindungen statt, sondern vollziehen sich im Prinzip auch an anderen geeigneten Metallsystemen. Grignardverbindungen zum Beispiel, mit denen die Lithiumorganyle in ihrer Reaktionsweise auf das engste verwandt sind, treten mit organischen Quecksilberverbindungen ebenfalls unter gegenseitigem Ersatz der Metalle in Reaktion, wenn auch die Reaktionsge-

schwindigkeit im Vergleich zu den aggressiveren Lithiumderivaten wesentlich gemindert ist. Dagegen liegen die erzielten Ausbeuten zum Teil höher als beim entsprechenden Quecksilber-Lithium-Tausch.

Diese Verhaltensweise der Organomagnesiumhalogenide bot nach der mißglückten Substitution des Quecksilbers durch Lithium im Ring des Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonsyls eine weitere Chance, auf dem Wege über die entsprechende Magnesiumbromid-Verbindung zur gewünschten $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäure zu gelangen. Aus diesem Grunde unternahmen wir im Anschluß an die Lithiumbutyl-Versuche eine Reihe von Umsetzungen zwischen Bis- $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Quecksilber und Äthylmagnesiumbromid, in deren Verlauf keine Anzeichen einer Zersetzung des manganorganischen Grundkomplexes beobachtet wurden. Bei Anwendung eines größeren Überschusses an Grignardreagens und Reaktionszeiten von mehreren Stunden in siedendem Äther wurden als Ergebnis der Reaktion nach erfolgter Carboxylierung jedoch nur Spuren einer sauren Substanz isoliert, während unter vergleichbaren Verhältnissen Diphenyl-quecksilber und Di-p-tolyl-quecksilber zu 94,5 und 92 % zur Arylcarbonsäure umgesetzt wurden³⁷. Wir intensivierten daraufhin die Reaktionsbedingungen und ließen einen 20-fachen Grignardüberschuß bis zu 13 Stunden auf das Bis- $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Quecksilber einwirken. Die Ausbeute betrug nunmehr einige Milligramm an fester, bräunlicher Substanz, die sich durch ihr acides Verhalten vom Ausgangsprodukt deutlich unterschied und deshalb gut abgetrennt werden konnte. Kristallisation aus verdünntem Alkohol führte zu großen, dunkelgelben Nadeln.

Der Schmelzpunkt der erhaltenen Substanz entsprach jedoch überraschenderweise keinem der erwarteten $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäureisomeren. Sie schmolz unter dem Kofler-Mikroskop scharf bei $162,5$ - $163,5^\circ$, nachdem sie vorher zwischen ca. 135 und 145° eine Art "Umkristallisation" erfuhr, in deren Verlauf sich das zwischen Objektträgern zerriebene Kristallpulver ohne zu schmelzen in große, längliche Prismen umwandelte. Es handelte sich also trotz der festgestellten sauren Eigenschaften mit Sicherheit nicht um eine der in Kap.A.5 beschriebenen Carboxylverbindungen.

Die gleiche unbekannte manganorganische Verbindung mit dem gleichen charakteristischen Schmelzverhalten erhielten wir, als anstelle des Bis-[(1-methyl-cyclopentadienyl-(3))-mangan-tricarbonyl]-quecksilbers dessen Vorstufe, das [3-Chlormercuri-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl unter den gleichen Bedingungen mit einem großen Überschuß von Grignardreagens zur Reaktion gebracht wurde. Die nachfolgende Carboxylierung durch festes CO_2 führte in ähnlich niedriger Ausbeute zur gleichen, bei $162,5\text{--}163,5^\circ$ schmelzenden Substanz.

Die Erklärung dieses auf den ersten Blick überraschenden Ergebnisses liegt im spezifischen Reaktionsverhalten der Monoorganyl-Quecksilberhalogenide begründet, die sich mit Grignardverbindungen zu Quecksilber-diorganyle umsetzen können. Je nach Wahl der organischen Reste können auf diese Weise symmetrische oder unsymmetrische Diorganyle vom Typus R-Hg-R hergestellt werden; letztere sind jedoch im allgemeinen unbeständig und lagern sich durch Austausch der Radikale leicht in symmetrische Diorgano-Quecksilberverbindungen um³⁸.

Bezieht man diese Erfahrungen auf den vorliegenden konkreten Fall der manganorganischen Quecksilberchloridverbindung, so ist anzunehmen, daß das $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{-HgCl}$ mit dem $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ zunächst zum $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{-Hg-C}_2\text{H}_5$ reagierte, das sich aufgrund relativ geringer Stabilität sofort in das Quecksilber-dimanganorganyl und -diäthyl umlagerte. Daran anschließend vollzog sich dann die eingangs geschilderte Umsetzung des Bis- $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Quecksilbers mit überschüssigem Grignardreagens zu der bei $162,5\text{--}163,5^\circ$ schmelzenden, unbekannten Substanz.

C Mehrfachsubstitutionen am Methyl-
cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl

1. Versuche zur Mehrfachsulfonierung
und -acetylierung von $(CO)_3MnCH_3C_5H_4$

Der über die Monosubstitution hinausgehende Ersatz weiterer Ringwasserstoffatome durch geeignete Substituenten gelingt bei den klassischen Aromaten im allgemeinen durch Verschärfung der Reaktionsbedingungen. So führt die Sulfurierung von Benzol und seinen Homologen mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur über die m-Aryldisulfonsäure zur 1,3,5-Trisulfonsäure. Im Falle des Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls waren einer Verschärfung der äußeren Bedingungen, wie den Ausführungen in Kap. 3,1 zu entnehmen ist, jedoch enge Grenzen gesetzt, da die Stabilität des Mangankomplexes gegen Schwefelsäure bei weitem nicht an die der benzoiden Systeme heranreicht. Auf ein Verdünnungsmittel konnte beispielsweise unter keinen Umständen verzichtet werden. Auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur über die bezüglich der Ausbeute an Monosulfonsäure gefundene Optimaltemperatur von 50° wesentlich hinaus scheiterte an der Empfindlichkeit des Komplexes. Lediglich die Menge der Schwefelsäure und die Reaktionszeit konnten in Grenzen variiert und gesteigert werden, ohne die Verbindung zu zerstören.

Unter diesen Umständen war die Einführung einer zweiten oder dritten Sulfonsäuregruppe in den Ring des $(CO)_3MnCH_3C_5H_4$ von vornherein nicht sehr wahrscheinlich. Entsprechende Versuche führten immer ausschließlich zu den beiden isomeren Monosulfonsäuren, die sich anhand des Schmelzbereiches ihrer p-Toluidinsalze als solche identifizieren ließen. Zur Entdeckung von Spuren einer Di- oder Trisulfonsäure wurde das Isomerengemisch der Toluidinsalze durch fraktionierte Kristallisation zerlegt; eine dritte Komponente konnte indessen nicht gefunden werden.

Über die Acylierung von Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl nach Friedel-Crafts berichteten R. Riemschneider und A. G. Kassam^{8c, d}. Sie synthetisierten auf diese Weise eine größere Anzahl von Ketonen, erhielten aber neben den Monoacyl-

verbindungen in keinem Falle ein mehrfach acyliertes Produkt. Wir änderten daraufhin die Versuchsbedingungen ab, ersetzten den als Lösungsmittel verwandten Schwefelkohlenstoff durch einen größeren Überschuß an Acetylchlorid und brachten die Reaktionspartner in Gegenwart von 3 Molen Aluminiumchlorid zur Reaktion. Unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung erschien bereits bei niedriger Temperatur ein roter Zwischenkomplex. Um den Eintritt mehrerer Acetylgruppen in den Ring des Cyclopentadienyl-Komplexes zu erzwingen, setzten wir die Reaktionstemperatur langsam herauf und beobachteten den Verlauf der Umsetzung. Bei 65° etwa schlug die rote Farbe der Lösung plötzlich in schwarz um, gleichzeitig schieden sich aus der Lösung dunkle feste Zersetzungsprodukte am Kolbenrand ab. Offenbar war unter den genannten Reaktionsbedingungen bei dieser Temperatur die Grenze der Stabilität des Mangankomplexes erreicht.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches brachte außer der Monoacetylverbindung eine größere Menge eines schwarzen, undestillierbaren Teers aus dem kein einheitliches Produkt isoliert werden konnte.

Der desaktivierende Einfluß der elektronenanziehenden Acylgruppe wirkt sich auf den Eintritt weiterer Substituenten in den Ring des Cyclopentadienyl-Komplexes offensichtlich sehr erschwerend aus und macht damit eine weitere Parallele zum Verhalten klassischer Aromaten sichtbar.

2. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{-COCH}_3$ -Sulfonsäure durch Sulfonierung des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_2\text{C}_5\text{H}_3$ -Methylketons

Der negative Verlauf der Experimente zur Substitution mehrerer Ringwasserstoffatome durch Acylgruppen oder Sulfonsäurereste veranlaßte uns, die Wirksamkeit des durch den Ersts substituenten bedingten Desaktivierungseffektes auf den Eintritt eines zweiten, vom ersten verschiedenen Substituenten zu untersuchen. Unter diesem Aspekt unternahmen wir an einigen verschieden substituierten Derivaten des Methylcyclopentadienylmangan-tricarbonyls Sulfonierungsversuche, deren Ergebnisse mithin auf eine unterschiedliche Beeinflussung des Ringsy-

stems durch den Ersts substituenten schließen ließen.

Der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch einen Sulfonsäurerest im Ring des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Methylketons zum Beispiel, erfolgte unter Bedingungen, die gegenüber der Sulfonierung des Grundkörpers nur geringfügig abgeändert waren, mit einer Ausbeute von 74 % der Theorie, wobei die leichtlösliche Sulfonsäure wie dort in Form ihres p-Toluidinsalzes isoliert und charakterisiert werden konnte. Im Gegensatz zur Bildung des Toluidinsalzes der nicht acetylierten Sulfonsäureverbindung fiel das Salz jedoch nicht als kristalliner Niederschlag, sondern in Form eines roten Öls, das erst nach einigen Tagen durchkristallisiert war.

Der Schmelzbereich des fein gemahlenden Rohprodukts erstreckte sich von ca. 85-ca. 125°. Dieses relativ große Intervall von 40 Temperaturgraden erklärt sich aus der uneinheitlichen Zusammensetzung des Produkts, das theoretisch aus 6 verschiedenen Stellungsisomeren bestehen kann, von denen allerdings 3 aus sterischen und elektronischen Gründen vermutlich garnicht oder nur zu einem sehr geringen Prozentsatz entstanden sein dürften.

Während die Sulfonierung des Acetyl-methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls also glatt und in guter Ausbeute vonstaten ging, blieben analoge Experimente beim $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyd aufgrund mangelnder Stabilität der Substanz erfolglos. Selbst unter milden Bedingungen und niedrigen Temperaturen führten alle Substitutionsversuche zur Zerstörung der Formylverbindung.

Einen anderen Verlauf nahmen Sulfonierungsversuche an der $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäure und deren Methylester^{8e}. In beiden Fällen widerstand zwar der manganorganische Komplex der mehrstündigen Einwirkung von 60° heißer Schwefelsäure, der Eintritt einer Sulfogruppe wurde jedoch durch den desaktivierenden Einfluß der Carboxyl- bzw. Estergruppe verhindert. Säure und Ester wurden am Schluß der Versuche jeweils unverändert zurückerhalten.

Während also die Acetylgruppe des $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Methylketons den Ersatz eines Wasserstoffatoms am Cyclopentadienring durch die Sulfonsäuregruppe kaum behinderte, vermochten

die Carboxylgruppe und der entsprechende Esterrest eine Zweitsubstitution ganz zu unterbinden.

3. Versuche zur Äthylisierung von $(\text{CO})_3\text{MnCH}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{-COOH}$

Von Interesse war ferner die Wirkung eines Substituenten 2.Ordnung auf den Ring des Methylcyclopentadienyl-mangan-tri-carbonyls bezüglich des Eintritts eines Substituenten 1.Ordnung, z.B. einer Alkylgruppe nach Friedel-Crafts. Der reine, unsubstituierte Grundkörper wird nach R.Riemschneider und H.G.Kassahn^{8c} durch Äthylbromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu einem Gemisch mehrfachäthylierter Isomerer substituiert, die durch fraktionierte Destillation getrennt werden konnten. Die als Beispiel gewählte $(\text{CO})_3\text{MnCH}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{-Carboxyl}$ -verbindung hingegen widerstand allen Substitutionsversuchen unter vergleichbaren Bedingungen. Während des Zutropfens der gelösten $(\text{CO})_3\text{MnCH}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{-Carbonsäure}$ zur Suspension des Aluminiumchlorids in Äthylbromid bildete sich zwar unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung ein roter, öligler Zwischenkomplex, doch war von einem Reaktionsprodukt bei der Aufarbeitung nichts zu entdecken. Trotz der beobachteten Reaktionsindizien lag die eingesetzte Ausgangsverbindung am Ende des Versuchs unverändert vor; eine Substitutionsreaktion hatte nicht stattgefunden.

ZUSAMMENFASSUNG UND ERGEBNIS

In der vorliegenden Arbeit wurden am Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl eine Reihe von Substitutionsreaktionen durchgeführt, deren Gelingen aromatisches Verhalten des Cyclopentadienringes zur Voraussetzung hatte und somit gemäß der in der Einleitung dargelegten Zielsetzung eine Aussage über Ringstruktur und Elektronenverteilung möglich machte. Betrachtet man zusammenfassend das Resultat dieser Untersuchungen und bezieht die Ergebnisse früherer Arbeiten mit ein, so ergibt sich in Bezug auf Eigenschaften und Reaktionsverhalten des untersuchten Komplexes folgendes Bild:

Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl wird in Gegenwart von Aluminiumchlorid zum $(CO)_3MnCH_2C_5H_3$ -Aldehyd formyliert (Kap.A,1), reagiert unter Friedel-Crafts-Bedingungen mit Acylierungs- und Alkylierungsmitteln^{8c,d} und setzt sich in Acetanhydrid mit konzentrierter Schwefelsäure zur entsprechenden Sulfonsäure um (Kap.B,1). Die Arylierung durch Diazoniumsalze nach Gomberg vollzieht sich hingegen nur in äußerst geringen Ausbeuten³⁹, während die Mannich-Reaktion undurchführbar ist³⁹. (Die beiden letzten Reaktionen sind am Ferrocen mit gutem Erfolg verwirklicht worden⁴⁰⁻⁴³.) Ebenfalls erfolglos verlaufen Metallierungsversuche mit n-Butyllithium (Kap.B,11), doch liegt in diesem wie im Falle der Nitrierung und Halogenierung die Ursache des Versagens der Substitution in der unzureichenden Stabilität des Mangan-carbonyl-Komplexes gegenüber dem Substitutionsmittel begründet, so daß eine Aussage über die Reaktivität des Ringes in diesen Fällen nicht gemacht werden kann.

Aus dieser kurzen Übersicht geht hervor, daß der Cyclopentadienring im Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl ohne Zweifel aromatische Eigenschaften besitzt. Die genannte Verbindung steht in Bezug auf typisch aromatische Substitutionsreaktionen wie die Formylierung und Sulfonierung den klassischen Aromaten und dem als aromatisch erkannten Ferrocen kaum nach, dagegen zeigt der unbefriedigende Verlauf der Gomberg-Arylierung und das Versagen der Mannich-Reaktion,

daß die Reaktivität der Cyclopentadienyl-Manganverbindung gegenüber der des Dicyclopentadienyl-Eisens deutlich abgeschwächt ist.

Betrachtet man die Auseinandersetzung um die Bindungsstruktur des Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-Komplexes vor dem Hintergrund dieser experimentellen Ergebnisse, so vermag die Fischer-Ruchsche Durchdringungskomplex-Theorie weniger zu überzeugen als die von Wilkinson und Mitarbeitern vertretene Interpretation der Bindung (siehe Einleitung). Das aromatische Verhalten des Ringes im vorliegenden Komplex kann nach unseren heutigen Vorstellungen nicht anders erklärt werden als durch ungestörte Ringresonanz delokalisierter π -Elektronen, die somit an einer gerichteten Valenzbildung zum Zentralatom nicht beteiligt sein können. Die von Fischer und Ruch postulierte Kryptonkonfiguration, die die Einbeziehung aller sechs π -Elektronen des Ringes in das Schalensystem des Mangans vorsieht, ist unter dem Aspekt der reaktiven Eigenschaften der Verbindung daher unwahrscheinlich.

Im Gegensatz dazu trägt die Bindungsvorstellung von Wilkinson und Mitarbeitern dem aromatischen Charakter des Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls besser Rechnung, da dem Cyclopentadienring nach Ausbildung einer einfachen kovalenten Ring-Metallbindung weiterhin zwei in keiner Weise beanspruchte π -Elektronenpaare zur Verfügung stehen, die nach Wilkinson²⁴ das aromatische Verhalten des Fünfringes zu erklären vermögen. Ob indessen die in der vorliegenden Arbeit in vielfältiger Weise zum Ausdruck gekommene, relativ hohe Komplexstabilität durch eine Orbital-Struktur beschrieben werden kann, die neben vollbelegten 3d- und 4s-Niveaus die Besetzung einer oder mehrerer Bahnen des 4p-Niveaus durch weitere zwei Elektronen vorsieht¹¹, ist fraglich.

So steht am Ende die Erkenntnis, daß keines der beiden diskutierten Bindungsmodelle die auf experimenteller Grundlage ermittelten Eigenschaften und Reaktionsweisen des Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls befriedigend zu erklären vermag.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen:

Im folgenden Versuchsteil handelt es sich ausschließlich um Untersuchungen und Reaktionen am Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl^{8a} und seinen Derivaten. Aus diesem Grunde erscheinen einige grundsätzliche Bemerkungen über Eigenschaften und Verhalten dieser Substanz und der sich daraus ergebenden Fragen angebracht.

Die genannte manganorganische Verbindung, die neuerdings auch technisch gewonnen wird, stellt eine gelbe, ölige Flüssigkeit dar, die unter 1 Torr bei 61° (10 Torr/102°) siedet und bei 1,5° kristallisiert^{8a}. In Gegenwart von Luftsauerstoff wird der Komplex durch Einwirkung von Licht - insbesondere in Lösung - nach und nach zerstört. Um hierdurch bedingte Substanzverluste und Verunreinigungen zu vermeiden, ist es erforderlich, bei allen Reaktionen und Versuchen Sonnenstrahlung und intensives Tageslicht durch Abdecken der Versuchsanordnung oder durch Verwendung gefärbten Geräteglases auszuschalten.

Bei einem Teil der nachstehend beschriebenen Umsetzungen wurden anstelle einheitlicher Produkte oftmals Isomerengemische mit mehr oder weniger großen Schmelzintervallen erhalten. In fast allen Fällen bestehen diese Gemische aus einer leichtlöslichen, niedrigschmelzenden und einer schwerlöslichen, hochschmelzenden Komponente. Bei der Beurteilung der angegebenen Schmelztemperaturen ist zu berücksichtigen, daß sich die angeführten Werte - sofern nicht ausdrücklich anders gekennzeichnet - auf das analysenreine Produkt beziehen. Das heißt, die Substanzprobe wurde vor der Schmelzpunktsbestimmung 2-4-mal umkristallisiert und hat sich währenddessen aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten der beteiligten Isomeren an der höher schmelzenden Komponente angereichert, was eine Reduzierung des Schmelzintervalls einerseits und eine Verschiebung desselben in Richtung höherer Temperaturwerte andererseits zur Folge hatte. Darüber hinaus sind bei Gemischen die abgelesenen Schmelzwerte von der Geschwindig-

keit der Erwärmung, von der Korngröße und anderen Faktoren abhängig, so daß eine genaue Begrenzung des jeweiligen Schmelzintervall nicht sinnvoll ist und besser durch ca.-Angaben zu kennzeichnen ist.- Alle Schmelzpunktsbestimmungen wurden unter dem Kofler-Mikroskop durchgeführt und mehrmals wiederholt.

Unser Bemühen, die Nomenklatur der im Folgenden beschriebenen Abkömmlinge des Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls, insbesondere der etwas schwierig zu bezeichnenden Isomere ngemische, nicht allzu umfangreich und unübersichtlich werden zu lassen, macht eine kurze Erklärung zur Erläuterung der gewählten Nomenklatur notwendig: Bei Gemischen, die aus zwei (am Cyclopentadienring) disubstituierten Isomeren - unterschieden nur durch die relative Stellung der beiden Substituenten zueinander - bestehen, wurden beide Stellungsziffern in die Molekülbezeichnung mit hineingenommen.

Zum Beispiel: Ein Gemisch aus [2-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl und [3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl trägt die Bezeichnung [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl.

Eine Verwechslung mit der denkbaren tri-substituierten Verbindung mit zwei benachbarten Carboxylgruppen ist ausgeschlossen, da diese exakt als [2,3-Dicarboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl zu bezeichnen wäre.

Unerwartete Schwierigkeiten bereitete die Charakterisierung und Identifizierung der erhaltenen manganorganischen Verbindungen durch die übliche Elementaranalyse. In den meisten Fällen wichen die von spezialisierten Analysenzentralen ermittelten CH- und N-Werte (soweit sie nach Dumas bestimmt waren) von den berechneten Prozentgehalten weit ab und konnten zur Bestätigung oder Aufklärung neu gewonnener Substanzen nicht herangezogen werden. Die analytische Erfassung des in allen unseren Verbindungen enthaltenen Mangans stellte somit die einzige Möglichkeit dar, die Zusammensetzung der synthetisierten Substanzen zu überprüfen. Aus diesem Grunde bemühten wir uns um die Ausarbeitung eines Verfahrens zur quantitativen Bestimmung des Mangans in organischen Verbindungen

(Versuch 44). Kern der Methode ist eine manganometrische Titration, wie sie in der anorganisch-quantitativen Analyse vielfach angewandt wird. Unsere Versuche beschränkten sich daher im wesentlichen auf den vollständigen und verlustlosen Abbau des organischen Materials und die Überführung des solcherweise gewonnenen Manganions in die geforderte Oxydationsstufe.

In früheren Arbeiten^{8f} verwandten wir zur Mineralisierung manganhaltiger Substanzen Salpetersäure oder Königswasser und reduzierten die entstandenen Manganoxyde durch schwefelsaures Wasserstoffperoxyd zu titrierfähigem Mangan-II-sulfat. In der vorliegenden Arbeit gelangten wir jedoch zu Verbindungen, die solche Stabilität aufwiesen, daß sie durch Salpetersäure oder Königswasser nicht mehr vollständig abgebaut wurden und erst durch mehrstündiges Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure und einigen Zusätzen quantitativ mineralisiert werden konnten.

Die erzielbare Genauigkeit des Verfahrens wird in erster Linie durch die Erfahrung des Analysierenden in der Ausführung manganometrischer Titrationsen mit der etwas schwierigen Endpunktserkennung bestimmt. Der beim oxydativen Abbau der Analysensubstanz entstehende Fehler ist bei sorgfältiger Handhabung demgegenüber zu vernachlässigen.

Die in den nachstehenden Versuchsbeschreibungen angegebenen Manganwerte sind Mittelwerte aus mindestens 3 Bestimmungen.

Alle Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjeldahl ausgeführt und stellen ebenfalls Mittelwerte dar.

1. Darstellung von [2,3-Formyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl nach der Gattermann-Methode

Zu 100 ml dest. Chlorbenzol in einem mit KPG-Rührer und CaCl_2 -Rohr ausgestatteten 300ml-Dreihalskolben wurden unter kräftigem Rühren 106,7 g (0,8 Mol) pulverisiertes AlCl_3 und anschließend 37,2 g (0,4 Mol) Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl (Fp. $61^\circ/1$ Torr) eingetragen. Die dunkel gefärbte Suspension wurde nun im Eisbad gekühlt und bei ununterbrochenem Rühren aus einem aufgesetzten Tropftrichter innerhalb

30 Min. 21,6 g (0,8 Mol) flüssige wasserfreie Blausäure zuge-
tropft, wobei sich ein weißer, körniger Komplex bildete,
der durch die anwesende Manganverbindung gelb gefärbt erschien.
Nach einer weiteren halben Stunde wurde der Reaktionskolben
im Wasserbad auf 23° erwärmt und bei dieser Temperatur in die
mäßig gerührte Mischung 1 Stde. lang trockenes HCl eingelei-
tet; das Einleitungsrohr reichte dabei bis tief in das Reak-
tionsgemisch. Danach wurde die Badtemperatur auf $60-65^{\circ}$ er-
höht und unter weiterem Rühren noch 5 Stdn. ein langsamer
HCl-Strom durchgeleitet, währenddessen die dunkelbraune Sus-
pension unter Auflösung des festen Komplexes in eine dunkel-
rote, homogene Flüssigkeit überging. Über Nacht wurde der
Kolben unter HCl-Atmosphäre stehengelassen.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsprodukts wurde die viskose
Masse langsam und portionsweise durch einen Trichter in eine
Mischung aus 500 ml 25-proz. H_2SO_4 und gemahlenem Eis unter
Schütteln einlaufen lassen. Der rote Komplex wurde auf diese
Weise unter starker Wärmeentwicklung zu einem gelben Öl zer-
setzt, das sich - im Chlorbenzol gelöst - an der Oberfläche
der Schwefelsäure sammelte, während sich das freigesetzte
 $Al(OH)_3$ in der wässrigen Phase auflöste. Anschließend wurde
noch $1/2$ Stde. am siedenden Wasserbad erhitzt.

Das gekühlte Phasengemisch wurde nun im Scheidetrichter
getrennt, die wässrige Phase noch 2-mal mit etwas Benzol aus-
geschüttelt und die vereinigten Benzolfractionen mit Wasser
neutral gewaschen.

Aus beiden Phasen, der Benzollösung als auch der ab-
getrennten Schwefelsäure und den Waschwässern, konn-
te in Faltenfiltern ein bräunliches, schmieriges und
schlecht filtrierbares Produkt gesammelt werden, das,
mit Benzol mehrmals gewaschen, beim Trocknen zu einer
gelben, spröden Substanz erstarrte (ca. 15 g). Unter
dem Kofler-Mikroskop schrumpfte letztere zunächst
zusammen, begann sich um 200° braun zu färben und
war bei ca. 320° ohne zu schmelzen verkohlt. Umkri-
stallisationsversuche scheiterten an der Unlöslichkeit
des Produkts in organ. Lösungsmitteln und Wasser;
lediglich in Dimethylformamid löste es sich auf,

kristallisierte aber nicht wieder aus. Bei Zugabe von Wasser schied sich die unbekannte Substanz in Form einer gelben Schmiere ab, die auch nach längerem Stehen keine Anzeichen einer kristallinen Struktur erkennen ließ. Eine Reinigung konnte durch mehrmaliges Auskochen mit CCl_4 erreicht werden. Wie im ALLGEMEINEN TEIL ausgeführt, ergab die Elementaranalyse überraschenderweise etwa 1 Grammatom (6,4 %) Stickstoff pro Mol Komplex.

Die gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete benzolische Lösung wurde sodann im Wasserstrahlvakuum der Destillation unterworfen und bei mäßiger Temperatur das Lösungsmittel abgezogen. Es hinterblieb ein dunkles Öl, das im Hochvakuum in folgende Fraktionen zerlegt wurde:

- Fraktion I : ca. 1 ml Chlorbenzol-Aldehyd
- Fraktion II : 16 g gelbes Öl, Kp. ca. 90-ca. 130° / 2 Torr
- Fraktion III : 31 g gelbes Öl, Kp. ca. 130-ca. 165° / 2 Torr
- Fraktion IV : ca. 15 g undestillierbarer Rückstand

Die Fraktionen II und III wurden zur weiteren Beschneidung sowie zur genauen Bestimmung der Siedepunkte bzw. Siedebereiche anschließend erneut aus dem Ölbad im Hochvakuum destilliert:

- Fraktion II : Kp. 62° / 1,0 Torr
durch Kochpunkt und IR-Spektrum als unverändertes Ausgangsprodukt $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ identifiziert.
- Fraktion III : Kp. 115-123° / 0,7 Torr
 $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyd (Isomerengemisch).
Die Ausbeute betrug 38,6 % der Theorie, wenn man der Berechnung das umgesetzte Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl zugrunde legt.
 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{Mn}$ (Mol-Gew. 246,11)
ber. Mn 22,33 % gelbes Öl
gef. Mn 22,65 % Kp. 115-123° / 0,7 Torr

2. Darstellung von [2,3-Acetyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl ^{8c}

Zu 160 g (1,2 Mol) AlCl_3 und 200 ml CS_2 im 1l-Dreihalskolben wurde unter Rühren und Erhitzen des Lösungsmittels zum Sieden im Verlauf von 2 1/2 Stdn. eine Lösung von 218 g (1 Mol) Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl und 94 g (1,2 Mol) Acetylchlorid in 300 ml CS_2 zugetropft. Unter HCl -Entwicklung schied sich dabei eine dunkelrote Zwischenverbindung ab. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 1 1/2 Stdn. in der Siedehitze gerührt und anschließend Lösungsmittel und überschüssiges Acetylchlorid unter Normaldruck abdestilliert. Bei Behandlung des gut gekühlten Rückstandes mit Eis und gegen Ende der Zersetzung mit halbkonz. Salzsäure, erschien ein dunkles Öl, das im Scheidetrichter von der wässrigen Phase abgetrennt werden konnte. Es wurde in Benzol aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen und zum Schluß im Hochvakuum destilliert (Kp. 110-111°/ 0,8 Torr; 160 g).

3. Darstellung von [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl ^{8e}

65 g (0,25 Mol) [2,3-Acetyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl vom Kp. 110-111°/ 0,8 Torr wurden im 1l-Kolben mit 125 ml trockenem Pyridin vermischt und 63,4 g (0,5 Grammatom) Jod dazugegeben. Die Lösung wurde anschließend 3 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt und über Nacht stehengelassen. Danach wurde überschüssiges Pyridin i. Vak. abgezogen und durch 750 ml 1n KOH ersetzt. Es folgte erneutes 1,5-stdg. Erhitzen am Dampfbad. Die abgekühlte Mischung wurde dann 3-mal mit Benzol ausgeschüttelt und die organische Phase jeweils verworfen. Zur alkalisch-wässrigen Lösung wurde nun verd. HCl getropft bis alle öligen Verunreinigungen ausgefallen waren, der gesuchte feste, hellgelbe Stoff sich aber noch in Lösung befand. Nach einstündigem Stehen und Schütteln unter Eiskühlung in Gegenwart von etwas A-Kohle hatte sich die Lösung geklärt und konnte durch ein Faltenfilter filtriert werden. Beim folgenden Ansäuern fiel die Säure als hellgelbes, kristallines Produkt (Fp. ca. 150-ca. 165°; Ausb. 42g=64,2% d. Th.).

4. Darstellung von [2,3-Formyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl durch Säurechlorid-Reduktion

5,24 g (0,02 Mol) [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl vom Fp.ca.150-ca.165° wurden in 60 ml trockenem Äther suspendiert, 3,16 g (0,04 Mol) Pyridin zugegeben und auf 0° heruntergekühlt. Nun wurde ein Aufsatz nach Thiele-Anschütz mit Tropftrichter und CaCl_2 -Rohr aufgesetzt und unter Schütteln im Eisbad eine Lösung von 4,76 g (0,04 Mol) SOCl_2 in 40 ml abs.Äther dazugetropft. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde der Kolben über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen.

Die rohe Reaktionsmischung wurde nun vom Pyridinhydrochlorid abdekantiert, mit etwas abs.Äther nachgespült und das Lösungsmittel einschließlich überschüssigen Thionylchlorids im Wasserstrahlvakuum bei ca.45° Wasserbadtemperatur abgezogen. Um weitere Verunreinigungen zu entfernen, wurde nochmals in 50 ml abs.Äther gelöst und erneut im Vakuum eingedampft. Es hinterblieb ein gelbes trübes Öl, das in diesem Zustand ohne vorherige Destillation weiterverarbeitet wurde. (Spuren S-haltiger Beistoffe sind zur partiellen Vergiftung des Katalysators notwendig.)

Das ölige Säurechlorid wurde in 25 ml Xylol, das längere Zeit über Natrium gekocht und destilliert worden war, gelöst und in einen 100ml-Spitzkolben filtriert. Anschließend wurden 0,8 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator⁴⁴ zugesetzt, der Kolben mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr versehen und im Ölbad auf 170-180° erwärmt. Inzwischen wurde ein langsamer, durch konz. H_2SO_4 getrockneter Wasserstoffstrom eingereguliert, der - das Einleitungsrohr reichte bis auf den Boden des Spitzkolbens - einer Sedimentation entgegenwirkte und somit für ein ständiges Durchwirbeln der Suspension während der Hydrierung sorgte. In dem die Apparatur verlassenden Gasstrom konnte indessen deutlich HCl nachgewiesen werden. Nach 6 Stdn. wurde der Katalysator heiß abfiltriert und das Filtrat im Wasserstrahlvakuum eingedampft.

Das zurückgebliebene dunkle Öl (3,5 g) wurde auf seinen Aldehydcharakter geprüft, indem es in geringer alkoholischer Verdünnung mit einer Lösung einer entsprechenden Menge von

2,4- Dinitro-phenylhydrazin in konz. H_2SO_4 und 95-proz. Alkohol vereinigt wurde. Das erwartete Hydrazon fiel augenblicklich in Form eines feinkristallinen, roten Niederschlags aus der Lösung aus; Schmelzpunkt ca.223-ca.229°.

5. Darstellung von [2,3-Formyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl - 2,4-dinitro-phenylhydrazon

2,97 g (0,015 Mol) 2,4-Dinitro-phenylhydrazin wurden in 6 ml konz. H_2SO_4 unter Erwärmen gelöst und mit 40 ml 95-proz. Äthanol verdünnt. Diese Lösung wurde nun mit 2,46 g (0,01 Mol) nach der Gattermannschen Blausäuremethode gewonnenem [2,3-Formyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl in 10 ml Äthanol vereinigt und gut durchgeschüttelt. Nach wenigen Sekunden erschien das Hydrazon als feiner, roter Niederschlag. Es wurde noch einige Zeit bei Zimmertemperatur stehengelassen, dann abgesaugt, zunächst mit einer Mischung aus konz. H_2SO_4 und 95-proz. Äthanol, anschließend mit reinem Äthanol, gewaschen und getrocknet.

Das Rohprodukt schmolz bei ca.222-228° und zeigte damit innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Schmelzpunkt wie das Dinitro-phenylhydrazon des nach der Rosenmund-Saytzeffschen Säurechlorid-Reduktionsmethode hergestellten $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyds.

Die Analysenproben wurden durch zweimaliges Umkristallisieren des Rohprodukts aus Eisessig/Wasser gewonnen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{MnN}_4$ (Mol-Gew. 426,24)

ber. Mn 12,89 % Erdbeerrotes Pulver

gef. Mn 12,67 % Fp. ca.226 - ca.230°

6. Cannizaro-Reaktion des [2,3-Formyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyls

5,61 g (0,1 Mol) KOH wurden in 5 ml Wasser gelöst und 2,46 g (0,01 Mol) [2,3-Formyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl vom Kp.115-123°/ 0,7 Torr in 15 ml Methanol zugefügt. Die Mischung wurde nun 4 Stdn. im Wasserbad am Rückfluß gekocht, währenddessen sich der Kolbeninhalt dunkel färbte.

Anschließend wurde mit 25 ml Wasser verdünnt und der größte Teil des Alkohols abdestilliert. Danach wurde gekühlt, mit wenig Äther 2-mal ausgeschüttelt und die wässrige Phase darauf angesäuert. Beim Erwärmen ballte sich die anfängliche Trübung zu einem kristallinen Niederschlag zusammen, der nach zweitägigem Stehen im Kühlschrank abgesaugt, mit Wasser mehrmals gewaschen und über P_2O_5 getrocknet wurde. Die Ausbeute an $(CO)_3MnCH_3C_5H_3$ -Carbonsäure betrug 95 mg, das entspricht 7,3 % d.Th. (Fp. ca.150 - ca.165°).

Der entsprechende $(CO)_3MnCH_3C_5H_3$ -Alkohol konnte nicht gefaßt werden.

7. Oxydation des [2,3-Formyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyls zur $(CO)_3MnCH_3C_5H_3$ -Carbonsäure

5,10 g (0,03 Mol) $AgNO_3$ wurden im 50ml-Dreihalskolben in 10 ml dest. Wasser gelöst und mit einer Mischung aus 2,46 g (0,01 Mol) [2,3-Formyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Kp.115-123°/ 0,7 Torr) und 10 ml Methanol vereinigt. Nun wurde der Rührer in Gang gesetzt und zu der eiskühlten Emulsion im Verlauf einer Stunde eine Lösung von 3,37 g (0,06 Mol) KOH in 10 ml dest. Wasser getropft. Dann wurde auf Zimmertemperatur erwärmt und weitere 6 Stdn. gerührt. Es folgte Filtration vom abgeschiedenen Silber und überschüssigem Silberoxyd und Waschen mit dest. Wasser. Das gelbe Filtrat wurde angesäuert und zur Zusammenballung des ausgeschiedenen Kristallisats etwas erwärmt. Nach einigen Stunden im Kühlschrank wurde abgesaugt, 2-mal mit wenig Wasser gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Die Ausbeute betrug 340 mg = 13 % d.Th.; der Schmelzbereich lag bei ca.150 - ca.165°.

8. Isomerentrennung des [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyls durch fraktionierte Extraktionskristallisation

10 g [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl mit dem Fp. ca.150 - 165° wurden mit 250 ml Ligroin (Siedebereich 90-100°) 1 Stde. zum Sieden erhitzt und danach

langsam auf 35° abkühlen lassen. Anschließend wurde durch ein Faltenfilter dekantiert und die Lösung einige Tage im Eisschrank aufgestellt. Das ausgefallene Produkt wurde mittels einer Glasfritte abgesaugt, mit etwas Petroläther nachgewaschen und getrocknet:

I. Fraktion: Fp. 130 - 134° (1,5 g)

Der ungelöst gebliebene Rückstand wurde erneut mit 250 ml Ligroin 1 Stde. gekocht und nach Abkühlung auf 35° filtriert. Das nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank auskristallisierte Produkt wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet:

II. Fraktion: Fp. 131 - 134,5° (1,0 g)

Der Rückstand wurde gleichfalls mit 250 ml Ligroin am Rückfluß erhitzt, doch sogleich heiß filtriert und einige Tage im Kühlschrank stehengelassen:

III. Fraktion: Fp. ca. 140 - ca. 170° (1,4 g)

Da die Löslichkeit der höher schmelzenden Komponente erheblich geringer ist als die der tiefschmelzenden, wurde die Lösungsmittelmenge jetzt zweckmäßigerweise erhöht, d.h. die noch ungelöste Substanz 1 Stde. mit 500 ml Ligroin zum Sieden erhitzt und möglichst heiß filtriert. Das nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank gefallene Kristallisat wurde abgesaugt und getrocknet:

IV. Fraktion: Fp. 180 - 182° (1,9 g)

Es folgte wiederum einstündiges Kochen des ungelösten Produkts mit 500 ml Ligroin. Die im Eisschrank kristallisierte Substanz wurde abgesaugt und getrocknet:

V. Fraktion: Fp. 181 - 183,5° (1,8 g)

Der letzte Rest des eingesetzten Isomerengemisches wurde nun in weiteren 500 ml Ligroin gelöst, filtriert und einige Tage im Kühlschrank kristallisieren lassen:

VI. Fraktion: Fp. 181 - 183,5° (1,4 g)

Zu einer Abschätzung der Mengenverhältnisse der beiden Carbonsäure-Isomeren gelangt man durch Addition der in Klammern angegebenen Gewichtsmengen gleichartiger Fraktionen. Wie dazu

aus den Schmelzpunkten hervorgeht, verkörpert die I. und II.Fraktion (2,5 g) näherungsweise die niedrigschmelzende Komponente, während die IV., V. und VI.Fraktion (5,1 g) aus fast reiner hochschmelzender Säure besteht.

Lediglich die III.Fraktion (Fp.ca.140 - ca.170°) scheint zu etwa ähnlich großen Teilen aus beiden Isomeren zusammengesetzt zu sein und soll daher vernachlässigt werden. Der dadurch entstehende Fehler ist nicht sehr groß und daher im Rahmen dieser Schätzung vertretbar.

Daraus ergab sich das Mischungsverhältnis der Isomeren im ursprünglichen $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäuregemisch - und damit gleichzeitig der Isomeren im primären $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Aldehyd- und $(\text{CO})_3\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Ketongemisch - als $5,1:2,5 \approx 2:1$; im Falle der Carbonsäuren zugunsten der höher schmelzenden Komponente.

Über die Zuordnung der anhand ihrer Schmelzpunkte unterschiedenen Carbonsäuren zu den beiden durch die relative Ringstellung der Carboxyl- zur Methylgruppe bedingten Strukturisomeren siehe Kap.A,5.

a) Gewinnung von [2-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl:

Zur Reinigung des leichtlöslichen, tiefschmelzenden Isomeren wurden die I. und II.Fraktion gemeinsam in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme gelöst, filtriert und bei Zimmertemperatur mehrere Tage im Dunkeln kristallisieren lassen.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{Mn}$ (Mol-Gew. 262,11)

ber. Mn 20,96 % Gelbe Nadeln

gef. Mn 21,04 % Fp. 134-135°

b) Gewinnung von [3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl:

Das reine, schwerlösliche, hochschmelzende Isomere wurde gewonnen durch zweimaliges Umkristallisieren der vereinigten letzten drei Fraktionen aus jeweils ca. 2 l Ligroin und Abkühlung der filtrierten Lösung bei Zimmertemperatur.

$C_{10}H_7O_5Mn$ (Mol-Gew. 262,11)

ber. Mn 20,96 % Gelbe Nadeln

gef. Mn 21,27 % Fp. 182-184°

9. Darstellung von [3-Benzoyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl aus dem hochschmelzenden $(CO)_3MnCH_2C_5H_3$ -Carbonsäureisomeren

2,62 g (0,01 Mol) [3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl vom Fp. 182-184° wurden in Äther in Gegenwart von 1,58 g (0,02 Mol) Pyridin mittels 2,38 g (0,02 Mol) Thionylchlorid in der in Versuch 11 beschriebenen Weise in das Säurechlorid überführt. Die rohe Reaktionsmischung wurde vom Pyridinhydrochlorid abdekantiert und im Wasserstrahlvakuum bis zu einem öligen Rückstand eingeengt. Dieser wurde noch einmal in abs. Benzol gelöst und erneut i. Vak. abgezogen. Das zurückgebliebene gelbbraune Öl wurde dann in 20 ml abs. Benzol aufgenommen, von weiteren Pyridinhydrochloridspuren abfiltriert und in der Siedehitze zu einer Aufschlemmung von 2 g (0,015 Mol) $AlCl_3$ in 5 ml abs. Benzol im 50ml-Dreihalskolben im Verlauf 1/2 Stde. unter Rühren getropft. Dabei färbte sich die Mischung dunkelrot, während ein deutlich nachweisbarer HCl-Strom die Apparatur verließ. Ein fester Komplex schied sich nicht aus.

Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 1 Stde. bei siedendem Lösungsmittel gerührt, anschließend gekühlt und unter weiterem Rühren 20 ml halbkonz. HCl zugegeben, wobei sich der gelöste Komplex zersetzte und die Farbe von rot nach gelb umschlug. Danach wurde die wässrige Phase im Scheidetrichter abgetrennt und die Benzollösung mit stark verd. Kalilauge und Wasser neutral gewaschen. Beim Abziehen des neben seiner Funktion als Reaktionspartner gleichzeitig auch als Lösungsmittel benutzten Benzols hinterblieb ein gelber, öliger Rückstand, der zur Kristallisation in 25 ml heißem Ligroin gelöst und über Nacht im Kühlschrank abgestellt wurde. Währenddessen hatten sich 2,5 g (78 % d. Th., bezogen auf die Säure) eines gelben, in langen Nadeln kristallisierten Produkts ausgeschieden, das bei 56-57,5° schmolz. (Fp. ^{8c} 57-58,5°; Fp. ³² 53-54°)

10. Darstellung von [2-Benzoyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl aus dem tiefschmelzenden $(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_3$ -Carbonsäureisomeren

Analog zu Versuch 9 wurden 2,62 g (0,01 Mol) [2-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl vom Fp. 134-135° in gleicher Weise zum entsprechenden Säurechlorid umgesetzt und nach der Friedel-Crafts-Methode mit überschüssigem Benzol in Reaktion gebracht. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches fiel die Benzoylverbindung ebenfalls in Form eines öligen Produkts aus, das aus Ligroin in gelben Nadelbüscheln kristallisierte. Aufgrund seiner geringen Löslichkeit war hierzu etwa die 4-fache Menge Lösungsmittel als bei der isomeren 1-3-substituierten Verbindung notwendig.

Die Ausbeute betrug 1,7 g (53 % d.Th., bezogen auf die Säure) und lag somit um rund 1/3 unter der des 1-3-Isomeren. Nach einer weiteren Kristallisation aus Ligroin schmolz die Substanz bei 116-118°. (Fp. ³²117-118°; Fp. ^{8c,d}120-121°)

11. Darstellung von [2,3-Chlorformyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

13,1 g (0,05 Mol) [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl vom Fp. ca. 150 - ca. 165° wurden im 250ml-Kolben in 100 ml abs. Äther suspendiert, 6,3 g (0,08 Mol) Pyridin zugegeben und auf 0° heruntergekühlt. Nun wurde ein Aufsatz nach Thiele-Anschütz mit Tropftrichter und CaCl_2 -Rohr aufgesetzt und unter Schütteln im Eisbad eine Lösung von 9,5 g (0,08 Mol) Thionylchlorid in 80 ml trockenem Äther dazugetropt. Nach dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Umsetzung beendet.

Anschließend wurde vom Pyridinhydrochlorid abdekantiert, der Kolben noch einige Male mit etwas Äther nachgespült und danach Lösungsmittel, überschüssiges Thionylchlorid und Pyridin im Wasserstrahlvakuum abgezogen; zum Schluß bei etwa 50° Badtemperatur. Der zurückgebliebene bräunlich-ölige Rückstand wurde in einen 25ml-Spitzkolben überführt und im Hochvakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 7,9 g, das entspricht 57 % der Theorie.

$C_{10}H_6O_4ClMn$ (Mol-Gew. 280,56)

Gelbes Öl Kp. $122^{\circ}/1,5$ Torr

12. Darstellung von [2,3-Aminoformyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

2,62 g (0,01 Mol) [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp.ca. 150° -ca. 165°) wurden in der in Versuch 11 beschriebenen Weise in Gegenwart von 1,58 g (0,02 Mol) Pyridin durch 2,38 g (0,02 Mol) Thionylchlorid zum Carbonsäurechlorid umgesetzt. Die rohe, vom Pyridinhydrochlorid abdekantierte, ätherische Lösung wurde danach i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand jedoch nicht destilliert, sondern in 30 ml Tetrahydrofuran aufgenommen. Hierzu wurden nun unter Schütteln 30 ml konzentriertes wässriges Ammoniak getropft, wobei sich die Lösung rötlich färbte. Darauf folgte 2,5-stdg. Sieden im Wasserbad und Entfernung des Lösungsmittels und überschüssigen Ammoniaks i. Vak.. Es hinterblieb ein teils öliges, teils kristalliner Rückstand, der durch 40 ml verd. Äthanol gelöst und in einen 250ml-Kolben filtriert wurde. Die klare Lösung wurde dann in der Siedehitze mit 200 ml Wasser verdünnt und im Kühlschrank abgestellt. Nach einigen Tagen war das zunächst ölige Produkt in Form gelber Kristalldrusen durchkristallisiert (1,44 g = 55,2 % d. Th., bezogen auf die Carbonsäure).

Eine etwas höhere Ausbeute an Säureamid (Ca. 62 % d. Th.) wurde durch Umsetzung des Säurechlorids mit flüssigem Ammoniak in ätherischer Lösung erzielt. Das Reaktionsprodukt war aber unreiner als nach der oben beschriebenen Arbeitsweise.

$C_{10}H_8O_4MnN$ (Mol-Gew. 261,12)

ber. Mn 21,04 % N 5,36 % Gelbe Nadeln

gef. Mn 20,67 % N 5,42 % Fp. ca. 111° - ca. 120°

13. Darstellung von [2,3-(p-Methylphenyl-aminoformyl)-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

Entsprechend der in Versuch 11 gegebenen Arbeitsvorschrift wurden 2,62 g (0,01 Mol) [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopenta-

dienyl]-mangan-tricarbonyl vom Fp.ca.150-ca.165° in ätherischer Lösung durch 2,38 g (0,02 Mol) Thionylchlorid in das Carbonsäurechlorid überführt. Nach 3-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur wurde die rohe, unfiltrierte Reaktionsmischung mit einer Lösung von 5,36 g (0,05 Mol) p-Toluidin in 30 ml Äther portionsweise versetzt und einige Minuten kräftig durchgeschüttelt. Die Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids, des Pyridin- und Aminhydrochlorids sowie des überschüssigenamins erfolgte dann durch 4-maliges Ausschütteln mit verd.HCl und anschließendem Neutralwaschen mit Wasser. Nach dem Trocknen über CaCl_2 wurde das Lösungsmittel abgezogen. Es hinterblieben 3,2 g eines bräunlichen Kristallbreis.

Dieses Rohprodukt wurde nun in ca.50 ml Äthanol in der Wärme gelöst, etwas Wasser und Aktivkohle zugesetzt und nach einigen Minuten heiß filtriert. Das Filtrat wurde erneut am Rückfluß erhitzt und in der Siedehitze bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Abkühlen über Nacht im Eisschrank kristallisierte die Substanz in gelben Nadeln, die sich nach mehrmaliger Wiederholung der Rekristallisation als analysenrein erwiesen.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{MnN}$ (Mol-Gew. 351,25)

ber. Mn 15,64 % N 3,99 % Gelbe Nadeln

gef. Mn 15,66 % N 3,78 % Fp.ca.140 - ca.161°

14. Darstellung von [2,3-(p-Chlorphenyl-aminoformyl)-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

2,62 g (0,01 Mol) [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp.ca.150-ca.165°) wurden in Gegenwart von 1,58 g (0,02 Mol) Pyridin bei 0° mittels 2,38 g (0,02 Mol) Thionylchlorid wie in Versuch 11 beschrieben zum Säurechlorid umgesetzt. Die folgende Acylierung fand im gleichen Kolben statt durch Reaktion des rohen Chlorids mit einer ätherischen Lösung von 6,38 g (0,05 Mol) p-Chloranilin bei Zimmertemperatur. Überschüssiges Amin und Aminhydrochlorid konnten durch Ausschütteln der Lösung mit verd.HCl leicht entfernt werden, so daß beim Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. ein relativ reines wenn auch öliges Produkt zurückblieb (3,6 g).

Wiederholte Kristallisation aus Äthanol/Wasser führte zu einer gelben, kristallinen Substanz.

$C_{16}H_{11}O_4ClMnN$ (Mol-Gew. 371,67)

ber. Mn 14,78 % N 3,77 % Gelbe Prismen

gef. Mn 14,92 % N 3,67 % Fp.ca.146 - ca.151°

15. Darstellung von [2,3-(p-Methoxyphenyl-aminoformyl)-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

Zu einer ätherischen Lösung von 2,62 g (0,01 Mol) [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp.ca.150-ca.165°) wurden - analog zu Versuch 11 - in Gegenwart von 0,02 Mol Pyridin 0,02 Mol Thionylchlorid getropft. Nach mehrstündigem Stehen wurde das rohe Reaktionsgemisch einige Zeit mit einer Lösung von 6,16 g (0,05 Mol) p-Anisidin in Äther geschüttelt. Durch nachfolgende Zugabe von verd.HCl ging das während der Reaktion unter Wärmeentwicklung gebildete Hydrochlorid in Lösung und konnte einschließlich des unverbrauchten Amins durch mehrmaliges Waschen mit verd.HCl und Wasser entfernt werden. Nach dem Abdestillieren der mit $CaCl_2$ getrockneten Ätherlösung hinterblieben 3,5 g eines dunkelbraunen Öls.

Ein kristallines, analysenreines Produkt wurde durch mehrfaches Umfällen aus Äthanol/Wasser gewonnen.

$C_{17}H_{14}O_5MnN$ (Mol-Gew. 367,25)

ber. Mn 14,96 % N 3,81 % Gelbe Nadeln

gef. Mn 14,82 % N 3,73 % Fp.ca.133 - ca.146°

16. Darstellung von [2,3-(Naphthyl-aminoformyl)-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

Das durch Umsetzung von 2,62 g (0,01 Mol) [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp.ca.150 - ca.165°) mit 2,38 g (0,02 Mol) Thionylchlorid in Gegenwart von 1,58 g (0,02 Mol) Pyridin hergestellte $(CO)_3MnCH_3C_5H_3$ -Carbonsäurechlorid (Vgl.Versuch 11) wurde in ätherischer Lösung mit 7,16 g (0,05 Mol) α -Naphthylamin zur Reaktion gebracht. Die neutral gewaschene Lösung wurde anschließend

getrocknet und i.Vak. eingedampft; es hinterblieben 3,2 g eines dunkelroten Öls.

Dieses Rohprodukt wurde in 50 ml Äthanol in der Wärme gelöst, zur Entfärbung etwas A-Kohle zugesetzt, filtriert und bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Abkühlen im Kühlschrank bildete sich ein hellgelber, feinkristalliner Niederschlag, der scharf abgesaugt und über P_2O_5 getrocknet wurde.

$C_{20}H_{14}O_4MnN$ (Mol-Gew. 387,28)

ber. Mn 14,19 % N 3,62 % Feine gelbe Nadelchen

gef. Mn 14,08 % N 3,52 % Fp.ca.156 - ca.175°

17. Darstellung von [2,3-(Cyclohexyl-aminoformyl)-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

2,38 g (0,02 Mol) Thionylchlorid wurden durch etwas Äther verdünnt und in der Kälte (vgl.Versuch 11) zu einer pyridinhaltigen (0,02 Mol) ätherischen Lösung von 2,62 g (0,01 Mol) [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp.ca.150-ca.165°) getropft. Diese Mischung wurde nun mit einer Lösung von 4,96 g (0,05 Mol) Cyclohexylamin in 30 ml Äther vereinigt und gut durchgeschüttelt. Nach dem üblichen Waschprozeß mit HCl und H_2O verblieb beim Abziehen des Äthers ein Rückstand von 3,0 g eines braunen Öls, das nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank durchkristallisiert war.

Die Reinigung erfolgte auch hier durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser, doch war bei der Zugabe von Wasser Vorsicht geboten, da das unreine Produkt leicht als Öl fällt.

$C_{16}H_{18}O_4MnN$ (Mol-Gew. 343,27)

ber. Mn 16,01 % N 4,08 % Hellgelbe Blättchen

gef. Mn 15,84 % N 4,27 % Fp.ca.142 - ca.149°

18. Darstellung von [2,3-Hydrazinoformyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

2,62 g (0,01 Mol) [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp.ca.150-ca.165°) wurden in 30 ml abs.

Äther suspendiert, 1,58 g (0,02 Mol) Pyridin zugegeben und bei 0° mit 2,38 g (0,02 Mol) Thionylchlorid in 20 ml aus. Äther tropfenweise versetzt (analog zu Versuch 11). Nach 3-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur wurden zu dieser Reaktionsmischung unter Eiskühlung 3,12 g 80-proz. Hydrazinhydrat (0,05 Mol) langsam dazugegeben, einige Zeit kräftig durchgeschüttelt und die rötlich gefärbte Lösung bei Zimmertemperatur über Nacht stehengelassen. Anschließend wurden die Hydrochloride abfiltriert und der Äther sowie überschüssiges Hydrazinhydrat im Wasserstrahlvakuum am Dampfbad abgezogen. Es hinterblieb ein roter, öliges Rückstand, der bald kristallisierte.

Zur Gewinnung der Analysenproben wurde das Rohprodukt wiederholt in 50 ml Äthanol gelöst, mit etwas A-Kohle kurze Zeit gekocht und heiß in einen 250ml-Kolben filtriert. Bei Zugabe von Wasser zur siedenden Lösung erschien ein gelber Niederschlag, der nach einer Nacht im Kühlschrank scharf abgesaugt und getrocknet wurde (1,61 g = 58,3 %d.Th., bezogen auf die Carbonsäure).

$C_{10}H_9O_4MnN_2$ (Mol-Gew. 276,14)

ber. Mn 19,90 % Dunkelgelbe Nadeln

gef. Mn 20,15 % Fp.ca.243 - ca.249°

19. Darstellung von [2,3-(Phenyl-hydrazinoformyl)-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

Das zur Acylierung verwandte Carbonsäurechlorid wurde aus 2,62 g (0,01 Mol) [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp.ca.150-ca.165°), 1,58 g (0,02 Mol) Pyridin und 2,38 g (0,02 Mol) Thionylchlorid in der in Versuch 11 beschriebenen Weise frisch hergestellt. Die rohe Reaktionsmischung wurde vom Pyridinhydrochlorid abdekantiert, mit etwas abs. Äther nachgespült und das Lösungsmittel einschließlich überschüssigen Thionylchlorids im Wasserstrahlvakuum bei ca.50° abgezogen. Der Rückstand wurde nun in 100 ml abs.Äther aufgenommen und bei äußerer Kühlung 5,45 g (0,05Mol) Phenylhydrazin portionsweise unter Schütteln zugegeben. Nach halbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der Äther im

Vakuum abdestilliert, das zurückgebliebene rötlich-gelbe feste Produkt in der Wärme mit 100 ml Äthanol behandelt und bis zur restlosen Auflösung des Hydrochlorids etwas heißes Wasser zugesetzt. Eine Spatelspitze A-Kohle diente zur Aufhellung der Lösung, die möglichst heiß filtriert und bis zum Erscheinen eines gelben Niederschlags weiter mit Wasser verdünnt wurde. Über Nacht im Kühlschrank abgestellt, kristallisierte das Phenylhydrazid in Form feiner, gelber, filziger Nadeln (2,03 g = 57,6 %d.Th., auf die Carbonsäure bezogen).

Nach mehrfacher Umkristallisation aus verd. Alkohol war die Substanz analysenrein.

$C_{16}H_{13}O_4MnN_2$ (Mol-Gew. 352,24)

ber. Mn 15,60 % Hellgelbe, filzige Nadeln

gef. Mn 15,57 % Fp. ca.189 - ca.197°

20. Darstellung von [2,3-Aminomethyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

0,87 g (0,003 Mol) [2,3-Aminoformyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl vom Fp. ca.111-ca.120° wurden in 30 ml abs. Tetrahydrofuran im Tropftrichter gelöst und innerhalb 1/2 Stde. in der Siedehitze zu 0,32 g (0,008 Mol) $LiAlH_4$ in 20 ml abs. Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wurde noch 10 Std. am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit der gerade notwendigen Menge Wasser zersetzt und nochmals einige Minuten gekocht, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Dann wurde durch ein Faltenfilter in einen 100ml-Kolben filtriert und bei 70° Wasserbadtemperatur im Wasserstrahlvakuum eingengt. Es hinterließ ein rotes, glasiges Öl, das noch etwas anorganisches Hydroxyd enthielt.

Zur Charakterisierung des Amins wurde der Kolbeninhalt mit 30 ml abs. Äther ausgekocht, filtriert und in die hellgelbe Lösung 1 Stde. lang getrocknetes HCl eingeleitet. Das Aminhydrochlorid schied sich hierbei nach anfänglichem Zögern in Form kleiner, gelber, öligcr Kristalldrüsen am Kolbenrand ab. Die HCl-gesättigte Lösung wurde noch eine Nacht in den Kühlschrank gestellt, anschließend der Äther abdekantiert und der Kolben mit dem Hydrochlorid eine weitere Nacht über KOH

im Vakuumexsiccator belassen. Die Ausbeute betrug 0,65 g, das entspricht 68,5 % d.Th.

Zur Umkristallisation wurde das Produkt in 6 ml Äthanol gelöst und in der Siedehitze bis zur beginnenden Trübung H_2O zugetropft. Über Nacht im Kühlschrank hatte sich ein gelbes, feinnadeliges Produkt ausgeschieden.



ber. Mn 19,37 % N 4,94 % Feine gelbe Nadeln

gef. Mn 19,27 % N 5,10 % Fp. ca. 113 - ca. 122°

21. Darstellung von [2,3-Azidoformyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

5,24 g (0,02 Mol) [4,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl vom Schmelzpunkt ca. 150-ca. 165° wurden in 60 ml trockenem Äther suspendiert, mit 3,16 g (0,04 Mol) Pyridin versetzt und bei 0° eine Lösung von 4,76 g (0,04 Mol) Thionylchlorid in 40 ml abs. Äther dazugetroffen (s. Versuch 11). Die rohe Reaktionsmischung wurde anschließend vom Pyridinhydrochlorid abdekantiert, mit etwas Äther nachgespült und das Lösungsmittel einschließlich überschüssigen Thionylchlorids im Wasserstrahlvakuum bei ca. 50° abgezogen. Der Rückstand wurde in 50 ml Aceton gelöst, in einen 500ml-Kolben filtriert und mit einer Lösung von 2,60 g (0,04 Mol) Natriumazid in möglichst wenig Wasser vereinigt. Nach eintägigem Stehen im Eisschrank wurde die Lösung mit 400 ml Wasser verdünnt und erneut im Kühlschrank abgestellt. Das anfangs als Öl gefallene Azid war nach mehreren Tagen zu einer gelbbraunen Masse durchkristallisiert und konnte in einer Glasfritte abgesaugt werden (4,6 g).

Das Produkt erwies sich für die Weiterverarbeitung als genügend rein. Eine Umkristallisation wäre wegen der Zersetzlichkeit des Azids bei erhöhter Temperatur zudem mit Schwierigkeiten verbunden gewesen.



Gelbe Blättchen Fp. ca. 29 - 49°

22. Darstellung von [(1-Methyl-cyclopentadienyl)-(2,3))-mangan-tricarbonyl]-benzyl-urethan

4,6 g [2,3-Azidoformyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl vom Fp. ca.29-ca.49° wurden in 15 ml Benzylalkohol gelöst und im Ölbad langsam auf 200° erhitzt. Zwischen 75 und 90° war eine kräftige Gasentwicklung zu beobachten, die bei weiterer Temperatursteigerung wieder nachließ.

Nach geringer Abkühlung wurde bei etwa 1 Torr der überschüssige Benzylalkohol abgezogen, wobei ein rotbraunes Öl zurückblieb, das nicht kristallisiert werden konnte. Destillationsversuche blieben gleichfalls unbefriedigend. Bei 2 Torr und 230° Ölbadtemperatur ging zwar eine geringe Menge eines gelben Öls über, doch war dieser Vorgang von deutlichen Zersetzungserscheinungen begleitet, so daß in der Folge davon Abstand genommen wurde.



Rötliches Öl, nicht kristallisierbar

23. Darstellung von [2,3-Amino-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

Das in Versuch 22 angefallene ölige Benzylurethan wurde in 25 ml Äthanol aufgenommen, mit einer Lösung von 2,5 g KOH in 5 ml H₂O vereinigt und 2 Stdn. unter Stickstoff am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mehrmals ausgeäthert und die ätherischen Phasen 3-mal mit Wasser geschüttelt, um den Alkohol auszuwaschen. Die Ätherlösung wurde dann wiederholt mit verd.HCl (1 Teil konz.HCl, 3 Teile H₂O) abgezogen, die Fraktionen vereinigt und bei Anwesenheit von Äther mit Kalilauge alkalisiert, wobei das Amin wieder in die organische Schicht hinüberwechselte. Nach erneutem Waschen bis zur Neutralität der Lösung wurde über CaCl₂ getrocknet und filtriert.

Zur Charakterisierung des Amins wurde in die klare gelbe Lösung (30 ml) 1 Stde. lang trockenes HCl eingeleitet, in deren Verlauf das Hydrochlorid des Amins in geringer Menge als bräunlich-gelbe, kristalline Substanz ausfiel. Die HCl-gesättigte Suspension wurde noch einige Stunden in den Eis-

schränk gestellt, abgesaugt und über KOH im Vakuum-Exsiccator getrocknet (0,32 g).

Da kein geeignetes Lösungsmittel zur Umkristallisation gefunden werden konnte, wurde das durch den Waschprozeß gut vorgereinigte Hydrochlorid statt dessen mehrere Stunden mit Benzol ausgekocht und auf diese Weise analysenrein erhalten.

$C_9H_9O_3ClMnN$ (Mol-Gew. 269,58)

ber. N 5,20 % Orange-gelbe Schuppen

gef. N 5,00 % Fp. ca.170 - ca.175° unt.Zers.

24. Darstellung von [2,3-Sulfo-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl + p-Toluidin

Allgemeine Sulfonierungsvorschrift:

43,6 g (0,2 Mol) destilliertes Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl (Kp.61°/ 1,0 Torr) wurden im 250ml-Dreihalskolben mit 50 ml dest. Acetanhydrid vermischt und im Wasserbad auf die beabsichtigte Reaktionstemperatur gebracht. Hierzu wurden nun unter mechanischem Rühren bei konstanter Temperatur innerhalb 1 Stde. 24,5 g (0,25 Mol) 96-proz. H_2SO_4 (d = 1,83) getropft und anschließend noch 1,5 Stdn. bei gleicher Temperatur weitergerührt. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch in 200 g Eiswasser gegossen und unter wiederholtem Umrühren 1 Stde. stehengelassen. Eventuell nicht sulfoniertes Ausgangsprodukt schied sich währenddessen als Öl ab und konnte im Scheidetrichter abgetrennt werden.

Zur Isolierung der Sulfonsäure wurde das Sulfurierungsgemisch mit einer Lösung von 26,8 g (0,25 Mol) p-Toluidin in verd.HCl (20 ml konz.HCl, 180 ml H_2O) verrührt und über Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Das auskristallisierte Salz wurde scharf abgesaugt, mit 200 ml Eiswasser nachgewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Anhaftende Ausgangsverbindung wurde durch Schütteln und Waschen mit Äther entfernt.

In Abhängigkeit von der angewandten Reaktionstemperatur wurden folgende Schmelzintervalle und Ausbeuten an sulfonsaurem p-Toluidinsalz ermittelt (Die Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzte Menge an manganorganischer Grundsubstanz):

- Versuch 1 : Reaktionstemperatur $0 - 2^{\circ}$
Fp. $177 - 192^{\circ}$, Ausbeute 26 g = 32,1 % d.Th.
Beim Eintropfen der Schwefelsäure färbte sich die Lösung etwas dunkler; ca. 20 ml unverändertes Ausgangsprodukt wurden zurückgewonnen.
- Versuch 2 : Reaktionstemperatur $20 - 22^{\circ}$
Fp. $174 - 194^{\circ}$, Ausbeute 51 g = 62,9 % d.Th.
Etwa 5 ml Ausgangsverbindung wurden nicht umgesetzt.
- Versuch 3 : Reaktionstemperatur $40 - 42^{\circ}$
Fp. $175 - 192^{\circ}$, Ausbeute 70 g = 86,3 % d.Th.
Etwa 1 ml nicht sulfoniertes Öl wurde abgetrennt.
- Versuch 4 : Reaktionstemperatur $50 - 52^{\circ}$
Fp. $174 - 193^{\circ}$, Ausbeute 73 g = 90,0 d.Th.
Beim Eintropfen der Schwefelsäure trat deutliche Dunkelfärbung ein, ohne daß ein sichtbares Zersetzungsprodukt abgeschieden wurde. Ausgangsverbindung wurde nicht zurückgewonnen.
- Versuch 5 : Reaktionstemperatur $60 - 62^{\circ}$
Fp. $173 - 192^{\circ}$, Ausbeute 69 g = 85,1 % d.Th.
Beim Eintropfen der Schwefelsäure färbte sich die Lösung tief schwarz; das isolierte Endprodukt war durch Beimengung geringer Mengen von Zersetzungsprodukten grau gefärbt.
- Versuch 6 : Reaktionstemperatur $80 - 82^{\circ}$
Ausbeute ca. 35 g = 43 % d.Th. Ein großer Teil des manganorganischen Komplexes hatte sich während der Umsetzung zu einem schwarzen, unfiltrierbaren Schlamm zersetzt. Eine Schmelzpunktsbestimmung des Rohprodukts war wegen der starken Verunreinigungen desselben sinnlos. (Beim Umkristallisieren hätte sich die Zusammensetzung des Isomerengemisches erheblich geändert, da ein großer Teil der tief-schmelzenden, leichtlöslichen Komponente in Lösung geblieben wäre; vgl. Versuch 25 über

die Isomerentrennung)

Versuch 7 : Reaktionstemperatur 100 - 102°

Ausbeute ca. 20 g = 25 % d.Th. Der größte Teil des Grundkörpers zersetzte sich während der Umsetzung.

Wie die Versuchsreihe zeigt, liegt die Optimaltemperatur der Reaktion bei 50°. - Bei der Beurteilung von Lage und Umfang der Schmelzbereiche sind die in den allgemeinen Vorbemerkungen zum EXPERIMENTELLEN TEIL gemachten Einschränkungen zu berücksichtigen.

25. Trennung des [2,3-Sulfo-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl + p-Toluidin - Isomerengemisches

a) Gewinnung von [3-Sulfo-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl:

70 g [2,3-Sulfo-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp. ca. 175 - ca. 193°) wurden in 1750 ml Wasser in der Wärme gelöst, etwas A-Kohle zugesetzt, heiß filtriert und nach Zugabe einiger Impfkristalle etliche Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das ausgefallene Produkt (Fp. 205-208°) wurde nun in 600 ml Wasser in der Hitze gelöst und wiederum 2-3 Tage bei Raumtemperatur kristallisieren lassen. Die auskristallisierten langen gelben Nadeln schmolzen bei 211-213,5° und waren praktisch isomerenrein. Bei weiteren Kristallisationen aus Wasser erhöhte sich der Schmelzpunkt nur noch unwesentlich.

$C_{16}H_{16}O_6MnNS$ (Mol-Gew. 405,32)

ber. Mn 13,56 % N 3,46 % Lange gelbe Nadeln

gef. Mn 13,56 % N 3,30 % Fp. 212-214°

b) Gewinnung von [2-Sulfo-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

Das bei der Isolierung des schwerer löslichen Isomeren angefallene erste Filtrat wurde auf die Hälfte eingeeengt, mit einigen Kriställchen angeimpft und über Nacht bei Zimmertem-

peratur kristallisieren lassen. Nach dem Absaugen des ausgefallenen Produkts wurde das Filtrat weiter auf ca. 100 ml Lösungsvolumen reduziert und erneut bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Die vereinigten Kristallisate wurden dann in ca. 1200 ml Benzol aufgeschlemmt, einige Zeit zum Sieden erhitzt, danach etwas absitzen lassen und schnell durch ein Faltenfilter gegossen. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank war ein gelbes Produkt vom Schmelzpunkt $152-157^{\circ}$ auskristallisiert. Weitere Kristallisationen aus Benzol führten zum reinen Isomeren.

$C_{16}H_{16}O_6MnNS$ (Mol-Gew. 405,32)

ber. Mn 13,56 % N 3,46 % Hellgelbes Pulver

gef. Mn 13,49 % N 3,15 % Fp. $156-158^{\circ}$

26. Darstellung von [3-Chlorsulfonyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

Im 250ml-Dreihalskolben wurden 24,3 g (0,06 Mol) [3-Sulfo-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl + p-Toluidin vom Fp. $212-214^{\circ}$ mit 18,7 g (0,09 Mol) PCl_5 durch Schütteln gut vermischt und im Wasserbad langsam auf 50° erwärmt. Nach kurzer Zeit bildete sich unter kräftiger HCl-Entwicklung eine trübe Flüssigkeit, die mit einem eingesetzten KPG-Rührer fortan bis zur Beendigung der Gasentwicklung gerührt wurde. Dann wurden 150 ml Benzol zugefügt, unter Rühren auf Zimmertemperatur abgekühlt und schließlich auf 200 g Eiswasser gegossen. Nach 1-stdg. Stehen unter häufigem Umschütteln wurden die Phasen im Scheidetrichter getrennt, die Benzollösung 4-mal mit Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ unter Zugabe einer geringen Menge A-Kohle 1/2 Stde. getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Es hinterblieb ein gelb-orangefarbenes Öl, das bald zu einer gelben, halbkristallinen Masse erstarrte.

Zur Kristallisation des Sulfochlorids wurde das oben angefallene Rohprodukt in 150 ml Äthanol gelöst, in der Siedehitze langsam 80 ml Wasser dazugegeben und möglichst langsam abkühlen lassen. Dabei erwies es sich als vorteilhaft, bei 40° die Lösung mit einigen Kriställchen anzupfen. Zum Schluß

wurde noch einige Zeit im Eisschrank gekühlt.

Bei genauer Einhaltung dieser Bedingungen erscheint das Sulfonsäurechlorid zum größten Teil (10 g) in Form schöner, langer, gelber Nadeln. Weitere 2 g konnten durch erneutes Erhitzen des Filtrats unter Zugabe weiterer 80 ml Wasser kristallin erhalten werden (Gesamtausbeute 12 g = 63,2 % d.Th.).

$C_9H_6O_5ClMnS$ (Mol-Gew. 316,61)

ber. Mn 17,35 % Lange gelbe Nadeln

gef. Mn 17,35 % Fp. 72° ; Kp. 139-140° / 1,4 Torr

27. Darstellung von [3-Aminosulfonyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

a) Versuchte Darstellung mittels wässrigen Ammoniaks:
6,33 g (0,02 Mol) [3-Chlorsulfonyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl vom Fp. 72° wurden in wenig Benzol gelöst und mit konz. wässriger Ammoniaklösung 4 Stdn. bei $45-50^\circ$ kräftig gerührt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde von der wässrigen Phase getrennt, die Benzollösung 1-mal mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert. Es hinterblieb ein bräunliches Öl, das sich jedoch nur in Spuren in verd. NaOH löste. Beim Ansäuern dieser Lösung entstand lediglich eine schwache Trübung.

b) Versuchte Darstellung mittels trockenen $(NH_4)_2CO_3$:
In einer Reibschale wurden 3,17 g (0,01 Mol) [3-Chlorsulfonyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl vom Fp. 72° mit 30 g trockenem Ammoniumcarbonat fein verrieben, in ein Reagierglas eingestampft und langsam auf $70-80^\circ$ erwärmt. Nach etwa 3 Stdn. wurde abgekühlt, die Reaktionsmasse mit 5-proz. KOH-Lösung behandelt und filtriert. Die angesäuerte Lösung war nur schwach getrübt.

c) Darstellung mittels flüssigen Ammoniaks:
6,33 g (0,02 Mol) feinpulverisiertes [3-Chlorsulfonyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp. 72°) wurden im wärmeisolierten 250ml-Kolben mit etwa 100 ml flüssigem NH_3 übergossen, in Abständen kräftig durchgeschüttelt und das überschüssige Ammoniak langsam abdunsten lassen. Der gelbe

Rückstand wurde dann in 150 ml 5-proz. KOH-Lösung gelöst und nach Filtration mit verd.HCl deutlich angesäuert. Nach kurzem Stehen im Kühlschrank wurde das ausgefällte Sulfonamid abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen und getrocknet (5,4 g = 91 % d.Th.).

Zur Umkristallisation wurde obiges Rohprodukt in 400 ml Wasser in der Wärme gelöst, eventuell etwas A-Kohle zugesetzt, filtriert und langsam bis auf ca. 5° abgekühlt.

$C_9H_8O_5MnNS$ (Mol-Gew. 297,18)

ber. Mn 18,49 %	N 4,71 %	gelbe Nadelchen oder
gef. Mn 18,53 %	N 4,70 %	glänzende Schuppen
		Fp. 123-124°

28. Versuche zur Oxydation des [3-Aminosulfonyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyls

a) Oxydationsversuch mit $KMnO_4$ in KOH:

1 g (ca. 0,003 Mol) [3-Aminosulfonyl-1-methyl-cyclopentadienyl]mangan-tricarbonyl (Fp. 123-124°) wurde in 20 ml 2,5-proz. KOH gelöst und bei Zimmertemperatur innerhalb 1 Stde. 1 g festes $KMnO_4$ (ca. 0,006 Mol) portionsweise unter Rühren zugefügt. Hierbei erwärmte sich die Lösung unter Gasentwicklung und Ausscheidung eines schwarzen Produkts. Nach weiterem 3-stdg. Rühren wurde filtriert und das gelbe Filtrat fraktioniert mit verd.HCl angesäuert, wobei alle Fraktionen den Schmelzpunkt des Ausgangsprodukts zeigten.

In weiteren Versuchen wurde die Sulfonamidlösung mit einem Überschuß an $KMnO_4$ 8 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung bildete sich jedoch kein Niederschlag; das gesamte eingesetzte manganorganische Produkt war abgebaut.

Auch nach 12-stdg. Einwirkung von 1 g $KMnO_4$ auf 1 g Sulfonamid bei 0° konnte beim stufenweisen Ansäuern der Lösung nur unverändertes Ausgangsprodukt nachgewiesen werden.

b) Oxydationsversuch mit $Na_2Cr_2O_7$ in H_2SO_4 :

1 g (ca. 0,003 Mol) feinstgepulvertes [3-Aminosulfonyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl wurde in 20 ml

70-proz. H_2SO_4 aufgeschlemmt und im Laufe eines Tages unter Rühren bei $5-10^\circ$ 1,5 g (ca. 0,005 Mol) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ portionsweise zugegeben. Als das gesamte Oxydationsmittel verbraucht war, wurde mittels einer Glasfritte abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und der Rückstand in verd. KOH gelöst. Der Schmelzpunkt der beim fraktionierten Ansäuern erhaltenen Produkte entsprach dem des Ausgangsmaterials.

29. Darstellung von [3-Phenylsulfon-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

Im 250ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, wurden 5 g AlCl_3 mit 20 ml abs. Benzol überschichtet und unter Rühren im Wasserbad bei 50° innerhalb 45 Min. eine Lösung von 4,75 g (0,015 Mol) [3-Chlor-sulfonyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl vom Fp. 72° in 30 ml trockenem Benzol dazugetropft. Unter HCl-Entwicklung schied sich hierbei eine feste, braunschwarze Zwischenverbindung ab. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 2 Stdn. bei gleicher Temperatur weitergerührt und anschließend abgekühlt.

Zur Zersetzung des Komplexes wurde die Reaktionsmischung unter fortgesetztem Rühren mit Eiswasser versetzt und schließlich mit verd. H_2SO_4 (1:4) einige Minuten auf etwa 60° erhitzt. Die Benzollösung wurde dann im Scheidetrichter von der wässrigen Phase isoliert, 5-mal mit Wasser gewaschen und mit CaCl_2 unter Zusatz von etwas A-Kohle getrocknet. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels - zum Schluß i. Vak. - blieb eine feste, bräunliche Masse zurück.

Zur Vorreinigung wurde der Kolbeninhalt 15 Min. mit 250 ml Ligroin ausgekocht und über Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Nach dem Abdekantieren der braunen Ligroinlösung hinterblieb das Sulfon in Form einer gelben, kristallinen Substanz. Die Ausbeute betrug 3,58 g = 66,7 % d. Th., bezogen auf das Sulfonylchlorid.

Ein analysenreines Produkt wurde erhalten durch Auflösung der vorgereinigten Substanz in 150 ml heißem Äthanol unter Zusatz einer geringen Menge A-Kohle. Nach Filtration

wurde die Lösung über Nacht im Eisschrank abgestellt.

$C_{15}H_{11}O_5MnS$ (Mol-Gew. 358,26)

ber. Mn 15,34 % Dunkelgelbe dicke Nadeln

gef. Mn 15,62 % Fp. 161,5-162°

30. Versuche zur Darstellung von Bis-[methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl]-Sulfon

2,0 g (0,015 Mol) $AlCl_3$, aufgeschlemmt in 20 ml CS_2 , befanden sich in einem mit Rührer und Tropftrichter ausgestatteten Dreihalskolben. Nach Zugabe von 10 g (Überschuß) Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl wurde die Mischung zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 3,17 g (0,01 Mol) [3-Chlorsulfonyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp. 72°) in 35 ml CS_2 im Verlauf von 1/2 Stde. zugetropft. Während der Zugabe und nachfolgendem 2-stdg. Rühren war eine lebhaft Gasentwicklung zu beobachten, doch konnte HCl nur in Spuren nachgewiesen werden. Gleichzeitig schied sich ein schwarzer Teer ab.

Trotz dieser Anzeichen einer Komplexzersetzung wurde in üblicher Weise aufgearbeitet, indem die CS_2 -Schicht abdekantiert und der Rückstand mit Wasser und HCl zersetzt wurde. Nach 3-maligem Ausäthern und Waschen wurde das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem verbliebenen Rückstand konnte jedoch kein definiertes Produkt isoliert werden.

Weitere Versuche bei niedrigeren Reaktionstemperaturen hatten gleichfalls kein positives Ergebnis. Selbst bei 0° führte die Vereinigung der Reaktionspartner zur Zerstörung des Grundkomplexes.

31. Darstellung von [3-Sulfinyl-1-methylcyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

6,3 g (0,02 Mol) feinpulverisiertes [3-Chlorsulfonyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl vom Fp. 72° wurden in einer Lösung von 10 g Natriumsulfit in 100 ml Wasser aufgeschlemmt und 2 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde die Temperatur langsam gesteigert und bis zur nahezu völ-

ligen Lösung bei 50° gehalten. Anschließend wurde filtriert und mit 25 ml 50-proz. H_2SO_4 angesäuert, wobei sich die Sulfinsäure als gelbes, trübes Öl abschied. Nach dem Stehen über Nacht im Kühlschrank war das Öl durchkristallisiert. Es wurde abgesaugt, größere Brocken etwas zerkleinert und 2-mal mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 5,3 g, das entspricht 94 % der Theorie.

Die Reinigung der Säure erfolgte durch Kristallisation aus Ligroin. Um eine Zersetzung durch längeres Erhitzen der Lösung zu vermeiden, wurde das Rohprodukt in das auf ca. 70° vorgewärmte Lösungsmittel eingetragen, durch ein Faltenfilter gegossen und anschließend ohne weiteres Erhitzen im Kühlschrank kristallisieren lassen.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{MnS}$ (Mol-Gew. 282,16)

ber. Mn 19,47 % Gelbes Pulver

gef. Mn 19,49 % Fp. 180-186°

32. Darstellung von [3-Sulfino-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl + p-Toluidin

2,82 g (0,01 Mol) [3-Sulfino-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp. 180-186°) wurden in 30 ml Äther gelöst und mit einer Lösung von 2,68 g (0,025 Mol) p-Toluidin in 10 ml Äther vereinigt. Anschließend wurde 10 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei nach kurzer Zeit ein dicker, gelber Niederschlag ausfiel. Nach einigem Stehen im Kühlschrank wurde abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen (3,4 g = 87 % d.Th.).

Um überschüssiges p-Toluidin zu entfernen, wurde das Rohprodukt 2-mal mit je 50 ml Äther ausgekocht und abgesaugt. Die Substanz war hiernach bereits analysenrein.

Aus wenig Wasser kristallisiert das Salz in Form gelber Kristalldrusen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{MnNS}$ (Mol-Gew. 389,32)

ber. Mn 14,11 % Feine, hellgelbe Nadelchen

gef. Mn 13,88 % Fp. 133-134°

33. Darstellung von [3-(2,5-Dihydroxyphenylsulfon)-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

2,82 g (0,01 Mol) [3-Sulfino-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp. 180-186°) wurden im 500ml-Kolben in 30 ml Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 1,62 g p-Benzo-
chinon (0,015 Mol) in 50 ml Äthanol vereinigt. Die Mischung wurde nun im Wasserbad 20 min. zum Sieden erhitzt und anschließend - gleichfalls in der Siedehitze - etwa 400 ml H₂O hinzugegeben, die einige Tropfen konz. HCl enthielten. Nach etwa 2 Min. langem Stehen hatte sich eine geringe Menge schwarzer Flocken abgeschieden, die durch Filtration entfernt wurden. Dann wurde der Kolben über Nacht in den Kühlschrank gestellt, wobei ein orangener, kristalliner Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und im Trockenschrank getrocknet (Ausbeute 3,25 g = 83,3 %).

Zur Umkristallisation wurde das Rohprodukt im 100ml-Kolben in wenig Äthanol gelöst und mit einer Spatelspitze A-Kohle einige Zeit zum Sieden erhitzt. Dann wurde heiß filtriert und in der Siedehitze bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Über Nacht im Kühlschrank zur Kristallisation abgestellt, hatte sich ein gelber Niederschlag gebildet.

C₁₅H₁₁O₇MnS (Mol-Gew. 390,26)

ber. Mn 14,08 % Gelbe spitze Blättchen

gef. Mn 14,48 % Fp. 175-176°

34. Darstellung von [3-Chlormercuri-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

2,82 g (0,01 Mol) [3-Sulfino-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp. 180-186°) wurden in 100 ml Äthanol gelöst und anschließend mit der gleichen Menge Wasser verdünnt. Dann wurde erwärmt und nach Zugabe einer Lösung von 4,07 g (0,015 Mol) HgCl₂ in 50 ml Äthanol 1 Stde. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach etwa 3 Min. langem Abkühlen wurde warm durch ein Faltenfilter gegossen und zunächst bei Zimmertemperatur, anschließend über Nacht im Kühlschrank, stehengelassen. Das auskristallisierte Produkt wurde abgesaugt und getrocknet (Ausbeute 3,10 g = 68,4 % d.Th.).

Zur Umkristallisation wurde obiges Rohprodukt in 100 ml Äthanol gelöst und in der Wärme unter Vermeidung längeren Erhitzens 50 ml H_2O dazugegeben. Anschließend wurde heiß filtriert und langsam gekühlt.

$C_9H_6O_3ClHgMn$ (Mol-Gew. 453,15)

ber. Mn 12,12 % Gelbe flache Nadeln

gef. Mn 11,82 % Fp. 153-154°

35. Darstellung von Bis-[(1-methyl-cyclopentadienyl-(3))-mangan-tricarbonyl]-quecksilber

4,53 g (0,01 Mol) [3-Chlormercuri-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp. 153-154°) wurden im 500ml-Kolben in 250 ml Äthanol in der Wärme aufgelöst und eine Lösung von 35 g KJ in 100 ml Wasser auf einmal dazugegeben. Anschließend wurde 2 Stdn. im Wasserbad zum Sieden erhitzt und danach schnell durch ein Faltenfilter gegossen. Die noch heiße Lösung wurde nun bis zum Auftreten der ersten Spuren eines flockigen, hellgelben Niederschlags mit Wasser versetzt und über Nacht zur Kristallisation in den Kühlschrank gestellt. Das ausgefallene Produkt wurde scharf abgesaugt und getrocknet (2,95 g = 93 % d.Th.).

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mehrmals in 150 ml Äthanol in der Wärme gelöst, nach Zugabe einer geringen Menge Wasser eventuell durch ein Faltenfilter filtriert und anschließend in der Siedehitze unter Vermeidung längeren Erhitzens bis zum Auftreten der ersten Trübung Wasser zugefügt. Nach langsamem Abkühlen wurde die Lösung zur Vervollständigung der Kristallisation über Nacht im Kühlschrank abgestellt.

$C_{18}H_{12}O_6HgMn_2$ (Mol-Gew. 634,78)

ber. Mn 17,31 % Feine gelbe Prismen

gef. Mn 17,10 % Fp. 146-147°

36. Versuche zur Umsetzung von Bis-[(1-methyl-cyclopentadienyl-(3))-mangan-tricarbonyl]-quecksilber mit n-Butyl-lithium

Herstellung von n-Butyl-lithium⁴⁵: In einem 50ml-Dreihals-

kolben, ausgerüstet mit KPG-Rührer, Thermometer und Tropftrichter, befanden sich 20 ml abs. Äther. Nun wurde die Luft in der Apparatur durch trockenen, sauerstofffreien Stickstoff verdrängt und entgegen dem Stickstoffstrom 0,86 g (0,125 Mol) Lithium in kleinen Stückchen eingeworfen. Danach wurde der Rührer in Gang gesetzt und 3 Tropfen einer Lösung von 6,85 g (0,05 Mol) n-Butylbromid in 10 ml Äther aus dem Tropftrichter zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde sodann auf -10° heruntergekühlt und das restliche n-Butylbromid innerhalb 15 Min. dazugetropft, wobei die Innentemperatur des Kolbens auf -10° gehalten wurde. Nach Beendigung der Zugabe wurde auf $+10^{\circ}$ erwärmt, die Apparatur verschlossen und bei dieser Temperatur noch 2 Stunden gerührt.

Unter der Annahme einer 85-proz. Ausbeute⁴⁵ enthielt der Kolben nun 2,72 g (0,0425 Mol) n-Butyl-lithium in einem ätherischen Lösungsvolumen von 36 ml.

Zur Umsetzung mit dem Quecksilber-diorganyl wurden der oben hergestellten, zum alsbaldigen Verbrauch bestimmten Lithiumbutyllösung 12,7 ml (0,015 Mol) mit einer Meßpipette entnommen und rasch zu einer Suspension von 3,17 g (0,005 Mol) Bis-[(1-methyl-cyclopentadienyl-(3))-mangan-tricarbonyl]-quecksilber vom Fp. 146-147 $^{\circ}$ in 25 ml abs. Äther einlaufen lassen. Die Luft im Reaktionsgefäß war zuvor durch reinen Stickstoff ersetzt worden; die Temperatur der Mischung betrug 25 $^{\circ}$. Nach beendeter Zugabe wurde der Kolben schnell verschlossen und 3 Min. geschüttelt. Währenddessen färbte sich der Kolbeninhalt über rötliche Zwischentöne zunehmend dunkler und verdichtete sich unter gleichzeitiger Gasentwicklung rasch zu einer braunschwarzen, flockig-schmierigen Aufschlemmung.

Trotz der offensichtlichen Zersetzung des vermutlich größten Teil des Komplexes wurde das Reaktionsprodukt unverzüglich in einen vorbereiteten Kolben mit CO₂-Eis getropft. Nach Zersetzung des Komplexes mit verd. H₂SO₄ wurde wie üblich aufgearbeitet, doch hinterblieb beim Abziehen des Lösungsmittels nur etwas dunkles Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

In weiteren Versuchen wurden die Reaktionspartner bei 10 und 0 $^{\circ}$ miteinander vereinigt und möglichst schonend ver-

arbeitet. Ein kristallines Produkt mit der erwarteten Carboxylfunktion konnte jedoch auch unter diesen Bedingungen nicht isoliert werden.

Ebenso erfolglos verliefen Experimente, im Ring des unsubstituierten Grundkörper selbst, dem Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, ein Wasserstoffatom durch Lithium mittels Lithiumbutyl zu substituieren. In allen Fällen brachen die Bindungen zwischen dem Metall und den Liganden bei der Vermischung der Reaktionskomponenten in verdünnter ätherischer Lösung unter Ausscheidung von Zersetzungsprodukten zusammen.

37. Umsetzung von Bis-[(1-methyl-cyclopentadienyl-(3))-mangan-tricarbonyl]-quecksilber mit Äthylmagnesiumbromid und nachfolgender Carboxylierung

Herstellung von Äthylmagnesiumbromid⁴⁶:

In einem 100ml-Zweihalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter und Rückflußkühler, wurden 2,43 g (0,1 Mol) Magnesiumspäne mit 25 ml trockenem Äther übergossen und aus dem Tropftrichter ca. 5 ml einer Mischung aus 10,89 g (0,1 Mol) dest. Äthylbromid und 40 ml abs. Äther zufließen lassen. Durch Zugabe eines kleinen Körnchen Jod und gelindes Erwärmen wurde die Reaktion in Gang gebracht und dann die Hauptmenge der Äthylbromidlösung mit einer Geschwindigkeit zutropfen lassen, die den Prozeß nicht zum Stillstand kommen ließ, andererseits aber ein Aufsieden des Äthers verhinderte. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Mischung noch 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt.

Entsprechend einer 80-proz. Ausbeute⁴⁶ enthielt die Lösung etwa 0,08 Mol Äthylmagnesiumbromid.

Die oben hergestellte C_2H_5MgBr -Lösung (0,08 Mol) wurde zur weiteren Umsetzung aus dem Reaktionsgefäß schnell in einen 100ml-Kolben abdekantiert, in dem sich 2,54 g (0,004 Mol) Bis-[(1-methyl-cyclopentadienyl-(3))-mangan-tricarbonyl]-quecksilber vom Schmelzpunkt 146-147° unter Stickstoff befanden. Die Suspension wurde nun 13 Stdn. - mit nächtlicher Unterbrechung bei verschlossener Apparatur - in einem langsamen Stickstoffstrom am Rückfluß zum Sieden erhitzt. An-

schließlich wurde die Reaktionslösung gekühlt, in einen Tropftrichter überführt und sodann in rascher, ununterbrochener Tropfenfolge auf eine größere Menge CO_2 -Eis in einem vorbereiteten 250ml-Dreihalskolben getropft, wobei sich ein festes gelbes Produkt abschied. (Durch die mit CaCl_2 -Röhrchen verschlossenen Seitenhalse konnte CO_2 -Gas entweichen und behinderte nicht den Tropfvorgang.) Nach dem Abdunsten des überschüssigen CO_2 wurde der Zwischenkomplex mit verd. H_2SO_4 langsam zersetzt und die freigesetzte ätherlösliche Substanz durch Zugabe von noch etwas Äther in Lösung gebracht. Das Phasengemisch wurde nun im Scheidetrichter getrennt, die ätherische Phase zur Entfernung des Propionsäureüberschusses 2-mal mit Wasser gewaschen und anschließend 2-mal mit verd.KOH ausgezogen. (Längeres Stehen in alkalischer Lösung mußte vermieden werden, da sich die Lösung sonst zusehens braun färbte und bräunliche Flocken ausschied.) Nach dem Ansäuern der KOH-Lösung mit verd. H_2SO_4 wurde das ausgefallene Produkt durch 2-maliges Ausschütteln wieder in Äther überführt und hiernach erneut 2-mal mit verd.KOH-Lösung extrahiert.

Das durch den mehrmaligen Phasenwechsel gut vorgereinigte acide Reaktionsprodukt fiel beim nun folgenden Ansäuern in geringer Menge als bräunlich amorpher Niederschlag, der sich über Nacht im Kühlschrank in ein feinkristallines Produkt umwandelte und abgesaugt werden konnte. Die Ausbeute an gewaschenem und über P_2O_5 getrocknetem Rohprodukt betrug jedoch nur 0,56 g.

Zur Umkristallisation wurde das Rohprodukt in 10 ml Äthanol gelöst und mit einer kleinen Spatelspitze A-Kohle geschüttelt. Anschließend wurde in ein kleines Kölbchen filtriert, im Wasserbad erwärmt und in der Siedehitze insgesamt 12 ml H_2O zugegeben. Nach erneuter Filtration der heißen gelben Lösung wurde diese im Kühlschrank abgestellt, wo die Substanz über Nacht in schönen dunkelgelben flachen Nadeln auskristallisierte.

Zur Schmelzpunktoestimmung wurde ein Nadelchen zwischen zwei Objektträgern zerrieben und unter dem Kofler-Mikroskop langsam erwärmt. Dabei vollzog sich zwischen ca.135 u.ca.145° eine Art "Umkristallisation", in deren Verlauf sich das fein-

pulverige Produkt ohne zu schmelzen in große, längliche gelbe Prismen umwandelte. Die unbekannte Substanz schmolz nach weiterer Temperaturerhöhung scharf bei 162,5-163°.

38. Versuche zur Mehrfachsulfonylierung des Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls

Im 250ml-Dreihalskolben wurden 43,6 g (0,2 Mol) Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl (Kp. 61°/ 1,0 Torr) mit 120 ml Acetanhydrid vermischt und unter Rühren bei 50-52° innerhalb 1 Stde. 98 g (1 Mol) 96-proz. H_2SO_4 ($d = 1,83$) zugetropft. Nach weiterem 3-stdg. Rühren wurde abgekühlt, auf 400 g Eiswasser gegossen und eine Stunde stehengelassen. Anschließend wurde das Sulfonyierungsgemisch mit einer Lösung von 53,6 g (0,5 Mol) p-Toluidin in verd. HCl versetzt und einige Tage im Eisschrank abgestellt. Das auskristallisierte Produkt (68 g) schmolz bei ca. 170-ca. 190°, also im gleichen Temperaturbereich wie das Isomerengemisch der Monosulfonylsäuren.

Um eventuell gebildete geringe Mengen einer Di- oder Trisulfonylsäure aufzufinden und zu isolieren, wurde das erhaltene p-Toluidinsalz in die beiden Monosulfonylsäure-Isomere aufgetrennt; es konnte jedoch dabei keine Spur einer dritten Komponente entdeckt werden.

39. Versuche zur Mehrfachacetylierung des Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls

Zu 141,3 g (1,8 Mol) Acetylchlorid in einem mit KFG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 350ml-Dreihalskolben wurden unter Rühren und Kühlen 80,0 g (0,6 Mol) $AlCl_3$ gegeben, wobei sich der größte Teil darin löste. Nun wurde der Kolben im Wasserbad auf eine Temperatur um 30° gebracht und innerhalb 2 Stdn. 65,4 g (0,3 Mol) unverdünntes Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl zugetropft. Anschließend wurde versucht, die unter starker HCl-Entwicklung verlaufene Reaktion durch nachfolgendes langsames Erwärmen fortzuführen und den Eintritt einer weiteren Acetylgruppe in den Ring zu erzwingen. Bei einer Badtemperatur von 65° schlug die rote Farbe der Lösung in schwarz um unter gleichzeitigem Auftreten

von Zersetzungserscheinungen; die Stabilitätsgrenze des Komplexes war hier offenbar erreicht.

Zur Aufbereitung wurde in Eiswasser gegossen, mit Benzol ausgeschüttelt, mehrmals gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels destillierten im Hochvakuum 45 g Monoacetyl-methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl über. Der zurückgebliebene undestillierbare schwarze Teer wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, doch konnte daraus kein definiertes Produkt isoliert werden.

40. Darstellung von [2,3-Acetyl-x-sulfo-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl + p-Toluidin

Im 250ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter wurden 13,0 g (0,05 Mol, [2,3-Acetyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl ($\text{Kp. } 110-111^\circ / 0,8 \text{ Torr}$) mit 40 ml dest. Acetanhydrid vermischt und im Verlauf einer Stunde 9,8 g (0,1 Mol) konz. H_2SO_4 unter Rühren bei 25° Wasserbadtemperatur zugetropft. Anschließend wurde noch 2 Stdn. bei gleicher Temperatur und weitere 2 Stdn. im 50° -Bad gerührt. Dann wurde gekühlt, in 200 g Eiswasser gegossen und 1 Stde. unter öfterem Umrühren stehengelassen. Die hierbei abgeschiedene dünne Emulsion bestand vermutlich aus nicht sulfoniertem Ausgangsprodukt und wurde durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther entfernt.

Zur Isolierung der Sulfonsäure wurde das Reaktionsgemisch mit einer Lösung von 21,4 g (0,2 Mol) p-Toluidin in 150 ml verd. HCl (20 ml konz. HCl , 130 ml H_2O) versetzt, wobei sich momentan ein rotes Öl abschied. Nach 5 Tagen im Kühlschrank war letzteres durchkristallisiert und weiteres gelbes kristallines Produkt ausgefallen. Es wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und über P_2O_5 getrocknet.

Rohprodukt-Ausbeute: 16,5 g = 74 % d.Th.

Rohprodukt-Schmelzpunkt: ca. 85° - ca. 125°

Um möglichst das gesamte Schmelzintervall zu erfassen, wurde die Substanz vorher staubfein gemahlen.

Zur Reinigung wurden 5 g des obigen Rohprodukts in 150 ml Wasser von 70° portionsweise gelöst, eine Spatelspitze A-Kohle

zugegeben und nach kurzem Schütteln filtriert. Abkühlung bei Zimmertemperatur und mehrtägiges Stehen im Eisschrank führten zu einer gelben, kristallinen Substanz. Eine weitere Kristallisation aus 80° heißem Wasser lieferte die Analysenproben.

$C_{18}H_{18}O_7MnNS$ (Mol-Gew. 447,36)

ber. Mn 12,28 % Gelbe Blättchen

gef. Mn 12,45 % Fp.ca.90 - ca.110°

41. Versuche zur Sulfonierung von [2,3-Formyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

2,46 g (0,01 Mol) [2,3-Formyl-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl mit dem Siedeintervall von 115-123°/0,7 T. wurden in einem 50ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit KPG-Rührer und Tropftrichter, eingewogen und mit 12 ml dest. Acetanhydrid verdünnt. Die Mischung wurde nun im Wasserbad auf 25° gebracht und während 1/2 Stde. 1,96 g (0,02 Mol) konz. H_2SO_4 zugetropft. Danach wurde noch 3 Stdn. bei 50° gerührt. Die gekühlte schwarze Lösung wurde anschließend in 35 ml Eiswasser gegossen und 1 Stde. unter öfterem Umrühren stehen gelassen.

Die Abscheidung der Sulfonsäure sollte in Form ihres p-Toluidinsalzes erfolgen, indem das Sulfonierungsgemisch mit einer Lösung von 3,21 g (0,03 Mol) p-Toluidin in verd.HCl versetzt wurde. Anstelle des erwarteten Kristallisats oder Öls erschien jedoch ein schwarzer uneinheitlicher Teer, aus dem kein definiertes Produkt isoliert werden konnte.

Umsetzungsversuche bei niedrigeren Reaktionstemperaturen führten gleichfalls zur Zersetzung der manganorganischen Ausgangsverbindung.

42. Versuche zur Sulfonierung von [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

2,62 g (0,01 Mol) [2,3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl vom Fp.ca.150-ca.165° wurden im 50ml-Kölbchen in 15 ml dest. Acetanhydrid suspendiert. Bei Zugabe von 0,64 ml (0,012 Mol) konz. H_2SO_4 ging die Carbonsäure in

Lösung, die sich gleichzeitig dunkelbraun färbte. Nun wurde der Kolben im Wasserbad auf 60-65° erwärmt und bei dieser Temperatur 5 Stdn. gerührt. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch in 60 ml Eiswasser gegossen. Das hierbei abgeschiedene dunkelbraune Öl kristallisierte über Nacht im Kühlschrank in Form gelber Nadeln, die - abfiltriert und getrocknet - bei ca.150-ca.170° schmolzen und sich somit als unverändertes Ausgangsprodukt auswiesen.

Um eventuelle Spuren eines Sulfonierungsprodukts zu entdecken, wurde das Filtrat mit einer Lösung von 1,28 g p-Toluidin (0,012 Mol) in verd.HCl vereinigt und erneut einige Stdn. im Kühlschrank abgestellt. Es war jedoch kein Niederschlag entstanden und somit keine Sulfonsäure nachweisbar.

In weiteren Versuchen wurden Reaktionsdauer und Reaktionstemperatur erhöht, doch führten in dieser Weise verschärfte Umsetzungsbedingungen zur Zerstörung des Mangankomplexes, ohne eine auch nur teilweise Sulfonierung zu erwirken.

43. Versuche zur Äthylierung von [3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl

4,0 g (0,03 Mol) $AlCl_3$ wurden im 100ml-Dreihalskolben, ausgerüstet mit KPG-Rührer und Tropftrichter, in 10 ml Äthylbromid aufgeschlemmt. Nun wurde zum Sieden erhitzt, im Verlauf von 30 Min. unter Rühren eine Suspension von 2,62 g (0,01 Mol) [3-Carboxy-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarbonyl (Fp.182-184°) in 30 ml Äthylbromid zugetropft und weitere 4 Stdn. gerührt. Hierbei bildete sich unter kräftiger HCl-Entwicklung eine gefärbte Zwischenverbindung, die nach dem Abdestillieren des überschüssigen Äthylbromids als gelbrotes Öl zurückblieb. Es folgte Zersetzung durch Wasser und halbkonz. HCl, wobei ein gelbes kristallines Produkt erschien, das abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde.

Zur Reinigung wurde in Gegenwart von etwas A-Kohle aus Eisessig/Wasser umkristallisiert. Schmelzpunkt: 181-183°, das bedeutete, daß das Ausgangsprodukt unverändert zurückgewonnen worden ist.

44. Quantitative Mangananalyse organischer Verbindungen

Arbeitsvorschrift:

200-250 mg organischer Manganverbindung werden in einen 100ml-Kjeldahlkolben eingewogen, eine Spatelspitze wasserfreies KHSO_4 und wenige mg HgO zugegeben und mit 3 ml 98-proz. H_2SO_4 durchfeuchtet. Nun wird der Kolben auf einem Kjeldahl-Aufschlußgestell schwach erwärmt. Nach Beginn der Zersetzung wird die Erwärmung zunächst wieder unterbrochen, um Substanzverluste durch zu heftige Reaktion zu vermeiden, und erst nach deutlichem Abflauen fortgesetzt. Anschließend ist das Reaktionsgemisch 3-5 Stdn. kräftig zu kochen.

Die abgekühlte wasserhelle klare Lösung wird mit 25 ml dest. H_2O verdünnt, erneut gekühlt und mit einigen Tropfen Methylrot versetzt. Danach wird bis zum Umschlagen des Indikators festes, fein gepulvertes ZnO in kleinen Portionen hinzugegeben und durch Schütteln gelöst. Um mit einem Aufschluß mehrere Titrationen ausführen zu können, überspüle man die neutrale Lösung quantitativ in einen 100ml-Meßkolben und fülle mit dest. Wasser auf. Hiervon werden jeweils 20 ml in einen 1000ml-Erlenmeyerkolben, in dem sich bereits 400 ml dest. H_2O befinden, abpipettiert; in der Siedehitze läßt man nun unter dauerndem Schütteln bis etwa 1 ml vor dem Umschlagspunkt (Vorversuch) 0,05n KMnO_4 -Lösung zulaufen. Danach werden einige Tropfen Eisessig zugesetzt und langsam zu Ende titriert. Der Äquivalenzpunkt ist erreicht, wenn ein schwach rosa Schimmer ein kurzes nochmaliges Aufkochen gerade überdauert.

Die Einstellung der ca 0,05n KMnO_4 -Lösung erfolgt zweckmäßig durch mehrmaligen Aufschluß und Titration einer stabilen und leicht zu reinigenden manganorganischen Verbindung bekannten Mangangehalts. Wir benutzten hierfür das p-Toluidinsalz des [3-Sulfo-1-methyl-cyclopentadienyl]-mangan-tricarboxyls (Fp. 212-214°).

1 ml 0,05n KMnO_4 -Lösung zeigt 0,8241 mg Mangan an.

Literaturverzeichnis

- 1) T.J.Kealy und P.L.Pauson, Nature 168, 1039 (1951)
- 2) R.D.Brown, Nature 165, 566 (1950)
- 3) S.A.Miller, J.A.Tebboth und J.F.Tremaine, J.Chem.Soc.
(London) 1952, 632
- 4) G.Wilkinson, M.Rosenblum und M.C.Whiting, J.Amer.
Chem.Soc. 74, 2125 (1952)
- 5) E.O.Fischer und W.Pfab, Z.Naturforschg. 7b, 377 (1952)
- 6) E.Ruch und E.O.Fischer, Z.Naturforschg. 7b, 676 (1952)
- 7) R.Riemschneider und D.Helm, Chem.Ber. 89, 155 (1956)
- 8a) R.Riemschneider in Zusammenarbeit mit W.B.Ligett und H.
Klopfer 1952;Ergebnisse niedergelegt im Brit.Pat.781065
- b) R.Riemschneider und W.Herrmann, Liebigs Ann.Chem.
648, 68 (1961)
- c) R.Riemschneider und H.G.Kassahn, Z.Naturforschg.
14b, 348 (1959)
- d) R.Riemschneider und H.G.Kassahn, Chem.Ber. 92,
3208 (1959)
- e) R.Riemschneider, K.Petzoldt und W.Herrmann, Z.Natur-
forschg. 16b, 279 (1961)
R.Riemschneider und K.Petzoldt, Z.Naturforschg. 15b,
627 (1960)
- f) R.Riemschneider und K.Petzoldt, Z.analyt.Chem. 176,
401 (1960)
- 9) G.Wilkinson und F.A.Cotton, Chem.and Ind. 11, 307 (1954)
- 10) E.O.Fischer und R.Jira, Z.Naturforschg. 9b, 618 (1954)
- 11) T.S.Piper, F.A.Cotton und G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.
Chem. 1, 165 (1955)
- 12) G.Wilkinson, F.A.Cotton und J.M.Birmingham, J.Inorg.
Nucl.Chem. 2, 95 (1956)
- 13) G.M.Schwab und J.Voitländer, Z.physik.Chem. 3, 341 (1955)
- 14) G.M.Schwab, J.Voitländer und A.Bäumel, Z.physik.Chem.
10, 343 (1957)
- 15) H.Leipfinger, Z.Naturforschg. 13b, 53 (1958)
- 16) F.A.Cotton, A.D.Liehr und G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.
Chem. 1, 175 (1955)
- 17) E.O.Fischer, Angew.Chem. 67, 475 (1955)

- 18) E.Ruch, Z.physik.Chem. 6, 356 (1956)
- 19) E.Ruch, Z.Elektrochem. 61, 913 (1957)
- 20) H.H.Jaffe, J.chem.Physics 21, 156 (1953)
- 21) J.D.Dunitz und L.E.Orgel, Nature 171, 121 (1953)
- 22) J.D.Dunitz und L.E.Orgel, J.chem.Physics 23, 954 (1955)
- 23) W.Moffitt, J.Amer.Chem.Soc. 76, 3386 (1954)
- 24) F.A.Cotton und G.Wilkinson, Z.Naturforschg. 9b, 453 (1954)
- 25) P.L.Pauson, Quart.Rev. (London) 9, 391 (1955)
- 26) J.Voitländer, Z.physik.Chem. 6, 371 (1956)
- 27) D.Zelinsky und M.Tarassowa, Liebigs Ann.Chem. 508,
115 (1934)
- 28) H.Wieland und E.Dorrer, Ber.dtsch.chem.Ges. 58, 818 (1925)
- 29) Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie VII/1, 20 ff. (1954)
- 30) L.J.Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische
Konstitution (Darmstadt 1955)
- 31) K.L.Rinehart, K.L.Motz und Sung Moon, J.Amer.chem.
Soc. 79, 2749 (1957)
- 32) J.Kozikowski, R.E.Maginn und M.S.Klove, J.Amer.
chem.Soc. 81, 2995 (1959)
- 33) C.K.Ingold in E.S.Gould: Mechanismus und Struktur
in der org. Chemie (1962)
- 34) Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie IX (1955)
- 35) M.Cais und J.Kozikowski, J.Amer.chem.Soc. 82, 5667 (1960)
- 36) O.Hinsberg, Ber.dtsch.chem.Ges. 27, 3259 (1894)
28, 1315 (1895)
- 37) H.Gilman und R.G.Jones, J.Amer.chem.Soc. 63, 1439 (1941)
- 38) S.Hilpert und G.Grüttner, Ber.dtsch.chem.Ges. 48, 906 (1915)
- 39) K.Petzoldt, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin
- 40) J.M.Osgerby und P.L.Pauson, J.Chem.Soc. 1958, 656
- 41) V.Weinmayr, J.Amer.chem.Soc. 77, 3012 (1955)
- 42) G.D.Broadhead und P.L.Pauson, J.Chem.Soc. 1955, 367
- 43) K.Schlögl, Monatsh.f.Chem. 88, 601 (1957)
- 44) R.Kuhn und H.J.Haas, Angew.Chem. 67, 785 (1955)
- 45) R.G.Jones und H.Gilman, in Organic Reactions
Vol. VI, 352 (1951)
- 46) M.S.Kharasch, Grignard Reactions of Nonmetallic
Substances (New York 1954)

Lebenslauf

Ich, Karl Petzoldt, wurde am 4. März 1932 als Sohn des Holzkau-
manns August Petzoldt und seiner Ehefrau Anna, geb. Diel, in
Hof an der Saale geboren. 1941 übersiedelten wir nach Gablonz
in das heutige Gebiet der CSR, wo ich nach vierjähriger Grund-
schulzeit bis zum Zusammenbruch 1945 die Oberschule besuchte.
Im Zuge der allgemeinen Aussiedlungsaktion gelangten wir dann
nach Thüringen in die sowjetische Besatzungszone. 1946 meldete
ich mich wieder zur Oberschule und bestand 1951 an der Hum-
boldtschule in Nordhausen die Reifeprüfung.

Im gleichen Jahre ließ ich mich an der Pädagogischen Fa-
kultät der Humboldt-Universität in Berlin für die Fächer Che-
mie/Biologie immatrikulieren und legte im Mai 1954 nach sechs-
semestrigem Studium das Staatsexamen für Mittelstufenlehrer ab.
Anschließend wurde ich als Lehrer nach Gera verpflichtet, be-
warb mich jedoch kurz darauf an der Mathematisch-Naturwissen-
schaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin und nahm
im Wintersemester 1954 das Chemiestudium auf. Zuvor war die
Wiederholung meiner Reifeprüfung erforderlich, da das in der
sowjetischen Besatzungszone abgelegte Abitur im westlichen Teil
Deutschlands nicht anerkannt wurde.

1957 heiratete ich die Dipl.-Meteorologin Karin Henschel;
1960 wurde unser erster, 1961 unser zweiter Sohn geboren.

Das Diplom-Vorexamen bestand ich 1958 und begann nach
acht Studiensemestern an der Freien Universität meine Diplom-
Arbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr. R. Riemschnei-
der über wasserlösliche Derivate des Cyclopentadienyl-mangan-
tricarbons. Meine Ausbildung als Diplom-Chemiker wurde durch
das Diplom-Examen im Juli 1960 beschlossen. Im Anschluß daran
entstand - ebenfalls unter der Leitung von Herrn Professor Dr.
R. Riemschneider - die vorliegende Dissertation.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:
W. Broser, K. F. Jahr, H. Lassen, W. Lautsch, K. R. Mehnert,
K. Plieth, M. Richter, R. Riemschneider, P. W. Schenk,
I. Stranski, K. Ueberreiter und K. Vetter.

